

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA



**CONTRIBUIÇÃO NATURAL E ANTRÓPICA PARA A
SEDIMENTOGÉNESE DA RIBEIRA DE MOINHOS
(SW ALENTEJANO)**

INÊS CATARINA LIMA FERREIRA NUNES

DISSERTAÇÃO

MESTRADO DE GEOLOGIA DO AMBIENTE, RISCOS GEOLÓGICOS E ORDENAMENTO DO
TERRITÓRIO

2015

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA



**CONTRIBUIÇÃO NATURAL E ANTRÓPICA PARA A
SEDIMENTOGÉNESE DA RIBEIRA DE MOINHOS
(SW ALENTEJANO)**

INÊS CATARINA LIMA FERREIRA NUNES

Dissertação orientada pela
PROFESSORA DOUTORA MARIA DA CONCEIÇÃO POMBO FREITAS

MESTRADO DE GEOLOGIA DO AMBIENTE, RISCOS GEOLÓGICOS E ORDENAMENTO DO
TERRITÓRIO

2015

Aos pilares da minha vida,
Avô Manel e Avó Tila, Avô Dino e Avó Nonô,
por todo o apoio e dedicação.

Esta dissertação não foi redigida segundo
as normas do novo acordo ortográfico.

ÍNDICE

ÍNDICE.....	i
ÍNDICE DE FIGURAS	iii
ÍNDICE DE TABELAS	viii
AGRADECIMENTOS	xi
RESUMO	I
ABSTRACT.....	II
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	1
I.1. ÂMBITO	1
I.2. OBJECTIVOS	2
I.3. CONCEITO DE CONTAMINAÇÃO E POLUIÇÃO	2
CAPÍTULO II – ENQUADRAMENTO DA ÁREA EM ESTUDO	4
1. ENQUADRAMENTO GEOGRÁFICO E CARACTERÍSTICAS GERAIS	4
2. ENQUADRAMENTO GEOLÓGICO	5
3. ENQUADRAMENTO TECTÓNICO	9
4. ENQUADRAMENTO GEOMORFOLÓGICO	11
5. ENQUADRAMENTO CLIMÁTICO	13
6. CARACTERÍSTICAS GERAIS DA BACIA HIDROGRÁFICA DA RIBEIRA DE MOINHOS ..	18
CAPÍTULO III – METODOLOGIA	23
1. TRABALHO DE CAMPO.....	23
1.1. SEDIMENTOS	24
1.2. HIDROSSOMA	27
2. TRABALHO DE LABORATÓRIO	29
2.1. SEDIMENTOS.....	29
2.1.1. DETERMINAÇÃO DO PH.....	30
2.1.2. ANÁLISE TEXTURAL	30
2.1.3. GRANULOMETRIA DA FRACÇÃO SUPERIOR A 63 μm	31
2.1.4. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CARBONATO DE CÁLCIO.....	31
2.1.5. DETERMINAÇÃO DO TEOR E TIPOLOGIA DA MATÉRIA ORGÂNICA.....	32
2.1.6. DIFRACTOMETRIA DE RX.....	35
2.1.7. ANÁLISE GEOQUÍMICA ELEMENTAR	35
2.1.8. DETERMINAÇÃO DO TEOR EM COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS	36
2.1.9. COMPOSTOS ORGÂNICOS E METAIS	36
2.2. ÁGUAS DOS EFLUENTES PLUVIAIS	37
2.2.1. TOTAL DE CARBONO INORGÂNICO DISSOLVIDO (CO ₂ DISSOLVIDO E ALCALINIDADE)	37
2.2.2. ANÁLISES GEOQUÍMICAS AOS EFLUENTES	37

3.	TRABALHO DE GABINETE	37
3.1.	ANÁLISE MORFOLÓGICA DA FOZ DA RIBEIRA	37
CAPÍTULO IV – ANÁLISE DA RIBEIRA DE MOINHOS A MICROESCALA TEMPORAL		38
1.	CARACTERÍSTICAS SEDIMENTOLÓGICAS DOS SEDIMENTOS	38
1.1.	SUBSTRATO	38
1.2.	CARACTERÍSTICAS SEDIMENTOLÓGICAS DOS SEDIMENTOS DO LEITO DA RIBEIRA DE MOINHOS E PLANÍCIE ALUVIAL.....	39
1.3.	CARACTERÍSTICAS SEDIMENTOLÓGICAS DOS SEDIMENTOS DA BARREIRA.....	47
1.3.1.	BARREIRA INTERNA	47
1.3.2.	PERFIS PRAIA – DUNA	50
2.	GEOQUÍMICA ELEMENTAR DOS SEDIMENTOS.....	53
3.	COMPOSTOS ORGÂNICOS	72
4.	CARACTERÍSTICAS DO HIDROSSOMA DA RIBEIRA DE MOINHOS	75
4.1.	PARÂMETROS FÍSICOS.....	75
4.2.	PARÂMETROS QUÍMICOS	79
5.	ANÁLISE DA MORFOLOGIA DA FOZ DA RIBEIRA DE MOINHOS	93
CAPÍTULO V – SÍNTESE FINAL		98
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....		104
REFERÊNCIAS ELECTRÓNICAS.....		108
ANEXOS.....		109
ANEXO A.....		110
ANEXO B.....		118
ANEXO C.....		124

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO II – ENQUADRAMENTO DA ÁREA EM ESTUDO

Figura II. 1– Enquadramento geográfico da Ribeira de Moinhos (fonte das imagens: ArcGIS): A – Em Portugal; B – no concelho de Sines; C – Bacia hidrográfica; D – Pormenor da embocadura.	4
Figura II. 2 - Excerto da carta geológica de Portugal 42C à escala original 1:50000 (fonte: ArcGIS)	6
Figura II. 3 – Enquadramento Tectónico da região (adaptado de Ramos, 2013).....	11
Figura II. 4 – Enquadramento Geomorfológico da Área de estudo à escala 1:500 00 (adaptado de Brum Ferreira, 1980).	12
Figura II. 5 – MDT da região em estudo (fonte: ArcGIS).	12
Figura II. 6 – Localização das Estações Meteorológicas de Sines e Sines/Monte Chãos (fonte: ArcGIS).....	13
Figura II. 7 – Projecção dos Valores das Temperaturas Médias Máximas e Mínimas Mensais e da Média da Precipitação Total Mensal. A - Estação de Sines/Monte Chãos – 541 no período de 1989 a 2004, B - Estação de Sines – 542 no período de 1971 a 2004.	15
Figura II. 8 – Projecção da precipitação anual total para as duas Estações Meteorológicas, Sines/Monte Chãos (541) entre 1989 e 2013 e Sines (542) entre 1971 e 2013. ..	16
Figura II. 9 – Frequência dos rumos médios anuais e velocidade média anual dos ventos para a estação de Sines (542) entre 1972 e 1984.	17
Figura II. 10 – Delimitação da bacia hidrográfica com a rede de drenagem dendrítica (fonte: ArcGIS).....	18
Figura II. 11 - Delimitação da rede Natura 2000 e sítio RAMSAR (fonte: ArcGIS).	18
Figura II. 12 – Localização das maiores empresas da zona industrial e ETAR da Ribeira de Moinhos (fonte: ArcGIS).	20
Figura II. 13 – Mapa de ocupação de solo para a bacia hidrográfica da Ribeira de Moinhos (fonte: CLC, 2006).	20
Figura II. 14 – Principais tipos de ocupação do solo na bacia hidrográfica da Ribeira de Moinhos em 2006.....	21

CAPÍTULO III – METODOLOGIA

Figura III. 1 – Rede de amostragem e sedimentos (fonte: ArcGIS).....	24
Figura III. 2 – Perfis realizados na praia adjacente à Ribeira de Moinhos e a delimitação do plano de água na 4ª campanha de campo (16/10/2014) (fonte: ArcGIS).	25
Figura III. 3 – Rede de amostragem das águas (fonte: ArcGIS).	27
Figura III. 4 – Gráfico de controlo de qualidade entre duplicados. A – M.O Lábil; B- M.O refractária.....	34
Figura III. 5 – Equipamento especializado – PID (fotoionizador portátil) usado na medição de compostos orgânicos voláteis.	36

CAPÍTULO IV – ANÁLISE DA RIBEIRA DE MOINHOS A MICROESCALA TEMPORAL

Figura IV. 1 – Percentagem de fracção fina e grosseira nas amostras do substrato da bacia hidrográfica.	38
Figura IV. 2 – Parâmetros granulométricos das amostras do substrato da bacia hidrográfica (círculos), leito da Ribeira (Losangos) e planície aluvial da Ribeira e Moinhos (círculos abertos). A - diâmetro médio Vs. desvio padrão; B – assimetria Vs. Curtose.	38
Figura IV. 3 – Percentagem de fracção fina e grosseira nas amostras do leito Ribeira de Moinhos e planície aluvial (fonte: <i>ArcGIS</i>).....	39
Figura IV. 4 – Teor em carbonato de cálcio para as amostras do leito da Ribeira de Moinhos e planície aluvial (fonte: <i>ArcGIS</i>).....	41
Figura IV. 5 – Fotografias da fracção >63µm da amostra RM19 (-2.5φ) com o pormenor das rizoconcreções.	42
Figura IV. 6 – Reacção do sedimento da fracção <63µm da amostra RM19 em contacto com HCl diluído a 10%.	42
Figura IV. 7 – Teor em matéria orgânica para as amostras do leito da Ribeira de Moinhos e planície aluvial (fonte: <i>ArcGIS</i>).....	43
Figura IV. 8 - Projecção do índice Rp Vs. a %matéria orgânica total.	44
Figura IV. 9 – Sedimentos da planície aluvial (fracção >63µm). A – Amostra RM7; B – Amostra RM9.	44
Figura IV. 10 – Distribuição do índice Rp (fonte: <i>ArcGIS</i>).....	45
Figura IV. 11 – Sedimentos do leito da Ribeira de Moinhos (fracção >63µm). A – Amostra RM17 (-0.5φ); B – Amostra RM19 (-2.5φ); C – Amostra RM21 (fracção total); D – Amostra RM23 (fracção total).	46
Figura IV. 12 – pH das amostras do leito e planície aluvial da Ribeira de Moinhos (fonte: <i>ArcGIS</i>).....	46
Figura IV. 13 - Percentagem de fracção fina e grosseira nas amostras da barreira interna.	47
Figura IV. 14 – Parâmetros granulométricos das amostras da barreira (Círculos) e dos perfis da praia adjacente à Ribeira de Moinhos: face de praia (losangos); berma (quadrados); duna (triângulos). A - diâmetro médio Vs. desvio padrão; B – assimetria Vs. Curtose.....	47
Figura IV. 15 – A – Teor em carbonato de cálcio; B – Teor em matéria orgânica para as amostras da barreira (fonte: <i>ArcGIS</i>).....	48
Figura IV. 16 – pH das amostras da barreira da Rieira de Moinhos.	49
Figura IV. 17 – Representação dos três perfis e distribuição das amostras recolhidas pelos mesmos. A – Perfil 1 e amostras; B – Perfil 2 e amostras; Perfil 3 e amostras.....	50
Figura IV. 18 - Percentagem de fracção fina e grosseira nas amostras dos perfis.....	51
Figura IV. 19 - Distribuição do teor de carbonato de cálcio nas amostras retiradas ao longo dos perfis.	52
Figura IV. 20 – Distribuição do teor de silício nas amostras da Ribeira de Moinhos (fonte: <i>ArcGIS</i>).....	54
Figura IV. 21 – Distribuição do teor de alumínio nas amostras da Ribeira de Moinhos (fonte: <i>ArcGIS</i>).....	54

Figura IV. 22 - Teor de silício Vs. fracção grosseira (>63µm) nas amostras da Ribeira de Moinhos. A – com amostra RM9; B – sem amostra RM9.....	55
Figura IV. 23 – A - Distribuição do teor de cálcio nas amostras da Ribeira de Moinhos (fonte: ArcGIS).....	55
Figura IV. 24 – Distribuição do teor de estrôncio nas amostras da Ribeira de Moinhos (fonte: ArcGIS).....	56
Figura IV. 25 – Distribuição do magnésio nas amostras da Ribeira de Moinhos (fonte: ArcGIS).	56
Figura IV. 26 - Distribuição do potássio nas amostras da Ribeira de Moinhos (fonte: ArcGIS).	57
Figura IV. 27 – Teor de potássio Vs. matéria orgânica nas amostras da Ribeira de Moinhos. A – com amostra RM9; B – sem amostra RM9.....	57
Figura IV. 28 – Distribuição do rubídio nas amostras da Ribeira de Moinhos (fonte: ArcGIS).	58
Figura IV. 29 – A - Distribuição do zircónio; B – Distribuição de titânio; C – Distribuição do ítrio; D – Distribuição do nióbio nas amostras da Ribeira de Moinhos (fonte: ArcGIS).	59
Figura IV. 30 – Distribuição do arsénio nas amostras da Ribeira de Moinhos (fonte: ArcGIS).	60
Figura IV. 31 – Distribuição do manganês nas amostras da Ribeira de Moinhos (fonte: ArcGIS).	61
Figura IV. 32 – Distribuição do ferro nas amostras da Ribeira de Moinhos (fonte: ArcGIS).	61
Figura IV. 33 – Distribuição do sódio nas amostras da Ribeira de Moinhos (fonte: ArcGIS).	62
Figura IV. 34 – Distribuição do fósforo nas amostras da Ribeira de Moinhos (fonte: ArcGIS).	62
Figura IV. 35 – Distribuição de urânio nas amostras da Ribeira de Moinhos (fonte: ArcGIS).	63
Figura IV. 36 – Distribuição do cobalto nas amostras da Ribeira de Moinhos (fonte: ArcGIS).	63
Figura IV. 37 – A - Distribuição do crómio; B – Distribuição do níquel; C – Distribuição do zinco; D – Distribuição do cobre; E – Distribuição do chumbo nas amostras da Ribeira de Moinhos (fonte: ArcGIS).....	65
Figura IV. 38 – Diferença entre valores obtidos nos dois laboratórios para alguns elementos analisados.....	72
Figura IV. 39 – Perfis da variação da temperatura em profundidade num corpo aquoso ao longo do ano (A a D) (adaptado de Wetzel, 1993 e de Freitas e Ferreira, 2004).	76
Figura IV. 40 - Variação da temperatura à superfície e ao longo da coluna de água no corpo aquoso da Ribeira de Moinhos. A – 1ª campanha de campo (21/03/2014), B – 3ª campanha de campo (07/07/2014), C – 4ª campanha de campo (16/10/2014).	77
Figura IV. 41 – Plano de água da Ribeira de Moinhos com a variação da profundidade da coluna de água e profundidade de penetração da luz avaliada com o Disco de Secchi;	

A – 3ª campanha de campo (07/07/2014); B – 4ª campanha de campo (16/10/2014) (sobreelevação vertical 30x).....	78
Figura IV. 42 – Variação da profundidade da coluna de água na Ribeira de Moinhos e profundidade de penetração da luz avaliada com o disco de Secchi; A – 3ª campanha de campo (07/07/2014); B – 4ª campanha de campo (16/10/2014).	79
Figura IV. 43 – Variação da salinidade à superfície e ao longo da coluna de água no corpo aquoso da Ribeira de Moinhos. A – 1ª campanha de campo (21/03/2014), B – 3ª campanha de campo (07/07/2014), C – 4ª campanha de campo (16/10/2014)...	81
Figura IV. 44 – Variação da condutividade eléctrica à superfície e ao longo da coluna de água no corpo aquoso da Ribeira de Moinhos. A – 1ª campanha de campo (21/03/2014), B – 3ª campanha de campo (07/07/2014), C – 4ª campanha de campo (16/10/2014).	81
Figura IV. 45 – Galgamento da barreira observado pela manhã do dia 16 de Outubro de 2014.	82
Figura IV. 46 – Evidências de marcas de espraio na margem sul da Ribeira de Moinhos.	83
Figura IV. 47 – Distribuição vertical hipotética da concentração de oxigénio e da temperatura (θ) durante as quatro fases sazonais principais de lagos, um oligotrófico e outro eutrófico.	85
Figura IV. 48 – Variação do oxigénio dissolvido à superfície e ao longo da coluna de água no corpo aquoso da Ribeira de Moinhos. A – 1ª campanha de campo (21/03/2014), B – 3ª campanha de campo (07/07/2014), C – 4ª campanha de campo (16/10/2014).	87
Figura IV. 49 – Variação da percentagem de saturação em oxigénio dissolvido à superfície ao longo da coluna de água no corpo aquoso da Ribeira de Moinhos. A – 1ª campanha de campo (21/03/2014), B – 3ª campanha de campo (07/07/2014), C – 4ª campanha de campo (16/10/2014).....	87
Figura IV. 50 - Variação do pH à superfície e em profundidade no corpo aquoso. A – 1ª Campanha de Campo (21/03/2014), B – 3ª Campanha de Campo (07/07/2014), C – 4ª Campanha de Campo (16/10/2014).	89
Figura IV. 51 - Distribuição dos valores de potencial redox nos locais amostrados.	89
Figura IV. 52 – Variação das espécies de carbono inorgânico livre com o pH do meio (adaptado de Wetzel, 1993).	90
Figura IV. 53 - Fotografias da Ribeira de Moinhos: A – 1967 (1/15000) (DGT, 2015); B - 1987 (1/15000) (DGT, 2015); C – 1995 (1/15000) (DGT, 2015); D – 2002 (1/8000) (APA, 2015); E – Setembro 2004; F – Outubro 2006; G – Agosto 2009; H – Agosto 2010; : I – Abril 2011; J – Junho 2011 (fonte: Google Earth); K –2012 (1/15000) (DGT, 2015); L – Junho 2014 (fonte: Google Earth).....	96

ANEXOS

Figura B. 1 Localização e imagens dos locais de recolha dos efluentes pluviais. P1 – Efluente da Refinaria de Sines (GALP), seco; P2 – Efluente da Refinaria de Sines (GALP); P3 – Efluente da Refinaria de Sines (GALP), seco.	121
Figura B. 2 – (Continuação) Localização e imagens dos locais de recolha dos efluentes pluviais (continuação). P5 – Efluentes da Carbogal e da Eurosines.	122

Figura B. 3 – (Continuação) Localização e imagens dos locais de recolha dos efluentes pluviais (continuação). P6 – Efluentes da petroquímica (Repsol); P7 – Efluentes da petroquímica (Repsol); P8 – Mistura de águas da Refinaria de Sines (GALP) com um afluente à Ribeira de Moinhos – Ribeira das Camarinheiras.....	123
Figura C. 1 – Resultados da difractometria de Raio X da amostra RM19.....	126
Figura C. 2 – Difractograma de Rx da amostra RM19.....	126
Figura C. 3 - Resultados da difractometria de Raio X da amostra RM21.	127
Figura C. 4 – Difractograma de Rx da amostra RM21.....	127
Figura C. 5 - Resultados da difractometria de Raio X da amostra RM23.	128
Figura C. 6 – Difractograma de Rx da amostra RM23.....	128

ÍNDICE DE TABELAS

CAPÍTULO II – ENQUADRAMENTO DA ÁREA EM ESTUDO

Tabela II. 1– Área ocupada pelas diferentes formações da bacia hidrográfica da Ribeira de Moinhos.	5
Tabela II. 2 – Localização e características das estações meteorológicas do Instituto Português do Mar e da Atmosfera (IPMA).	14
Tabela II. 3 – Rumo e velocidade média mensal e anual do vento para a estação de Sines/Monte Chão (541) entre 2004 e 2014.....	17
Tabela II. 4 – Ocupação das diferentes classes de uso do solo na bacia hidrográfica da Ribeira de Moinhos em 2006 (fonte: Programa <i>Corine Land Cover</i> , 2006).....	21
Tabela II. 5 – Ocupação do solo na bacia hidrográfica da Ribeira de Moinhos em 1990 e 2006.	22

CAPÍTULO III – METODOLOGIA

Tabela III. 1 –Compilação dos dados referentes às campanhas de campo efectuadas.	23
Tabela III. 2 – Coordenadas GPS (WGS84) das estações de recolha de sedimentos e coordenadas DGPS (ETRS89) das amostras de sedimento retiradas nos perfis de praia.	25
Tabela III. 3 – Ambientes onde foram efectuadas as recolhas de sedimentos.	26
Tabela III. 4 - Coordenadas GPS (WGS84) das estações referentes à medição dos parâmetros físico-químicos e recolha das águas.....	28
Tabela III. 5 – Tratamento das amostras de sedimento.	29
Tabela III. 6 – Escala de Pratalongo de classificação de solos em função do pH (<i>in</i> Costa, 1991).....	30
Tabela III. 7 – Classificação textural dos sedimentos (Flemming, 2000).	30
Tabela III. 8 – Classificação granulométrica da fracção superior a 63µm com base nos parâmetros estatísticos.	31
Tabela III. 9 – Classificação dos sedimentos com base no teor de carbonato de cálcio adaptada Baize (1988).	32
Tabela III. 10 – Intervalos de índice Rp propostos por Kristensen (1990) e Kristensen (1994).	33
Tabela III. 11 – Classificação dos sedimentos de acordo com o teor em Matéria Orgânica adaptado de Costa (1991).....	33

CAPÍTULO IV – ANÁLISE DA RIBEIRA DE MOINHOS A MICROESCALA TEMPORAL

Tabela IV. 1 – Resultado das análises de geoquímica elementar efectuada nos sedimentos da Ribeira de Moinhos.....	53
Tabela IV. 2 – Valores de metais e As para as amostras da Ribeira de Moinhos e dos padrões internacionais (Salomons e Förstner, 1984).	67
Tabela IV. 3 – Factores de enriquecimento calculados para as amostras da Ribeira de Moinhos; Verde – não há enriquecimento; Amarelo – ligeiro enriquecimento; Laranja – enriquecimento moderado; Vermelho – enriquecimento moderadamente grave (adaptado de Birth, 2003 in Chen et al., 2007).....	68

Tabela IV. 4 – Tabela com classificação de materiais de acordo com o grau de contaminação: metais (mg/kg) – de acordo DC-DR 141, 1995/21 com o anexo III da Portaria 1450/2007 do Diário da República, 1ª série nº217, de 12 de Novembro.	69
Tabela IV. 5 – Cada uma das classes referidas na tabela anterior se encontra associada a seguinte forma de eliminação dos dragados de acordo com o anexo III da Portaria 1450/2007 do Diário da República, 1ª série nº217, de 12 de Novembro.	70
Tabela IV. 6 – Resultados de comparação dos teores de metais e As dos sedimentos da Ribeira de Moinhos de acordo com o anexo III da Portaria 1450/2007 do Diário da República, 1ª série nº217, de 12 de Novembro; as cores encontram-se de acordo com a classificação da portaria.	70
Tabela IV. 7 – Valores padrão para solos/sedimentos que se encontram a 30 m de massas hídricas superficiais (adaptado da tabela 9 de Ontario Ministry of the Environment, 2011).	71
Tabela IV. 8 – Resultados de comparação dos teores de metais e As dos sedimentos da Ribeira de Moinhos de acordo com os sedimentos das normas de Ontário (Ontario Ministry of the Environment, 2011).	71
Tabela IV. 9- Tabela com os resultados da análise geoquímica efectuada à amostra RM5 nos laboratórios Alcontrol e Actlabs.	72
Tabela IV. 10 – Tabela adaptada da lista holandesa de valores de qualidade do solo e da água subterrânea – Valores STI (CETESB, 2015)	74
Tabela IV. 11 – Tabela de classificação da salinidade de acordo com Cowardin et al. (1985) e Barnes (1980).	80
Tabela IV. 12 – Classificação dos ambientes de acordo com o valor de pH segundo Teodorovich (Chilingar, 1955, in Pettijohn, 1975).	88
Tabela IV. 13– Resultados das análises das águas realizadas em laboratório.	92
Tabela IV. 14 – Tabela com os resultados da amostra P8 analisada no laboratório Alcontrol, com os valores médios admitidos pelo DL 236/98 de 1 de Agosto, anexo XXI.	92

ANEXOS

Tabela A. 1 – Valores médios de Temperatura Mínima (°C) para a Estação Meteorológica de Sines/Monte Chãos (541).	110
Tabela A. 2 – Valores médios de Temperatura Máxima (°C) para a Estação Meteorológica de Sines/Monte Chãos (541).	111
Tabela A. 3 – Valores de Precipitação Total (mm) para a Estação Meteorológica de Sines/Monte Chãos.	112
Tabela A. 4 – Valores médios de Temperatura Mínima (°C) para a Estação Meteorológica de Sines (542).	113
Tabela A. 5 – Valores médios de Temperatura Máxima (°C) para a Estação Meteorológica de Sines (542).	114
Tabela A. 6 – Valores de Precipitação Total (mm) para a Estação Meteorológica de Sines (542).	115
Tabela A. 7 – Dados referentes ao vento para a Estação Meteorológica de Sines (542) para o período de 1972 a 1984.	116

Tabela B. 1 – Coordenadas DGPS (ETRS89) dos três perfis realizados na praia adjacente à Ribeira de Moinhos.....	117
Tabela B. 2 – Coordenadas DGPS (ETRS89) do plano de água em 16/10/2014.....	118
Tabela B. 3 – Média entre os pares de duplicados e % de erro para a M.O lábil. Os valores sombreados correspondem a erros >20%, que foram excluídos.....	119
Tabela B. 4 - Média entre os pares de duplicados e % de erro para a M.O Refractária. Os valores sombreados correspondem a com erros >20%, que foram excluídos.....	119
Tabela C. 1 – Resultados das análises sedimentológicas das amostras recolhidas. ...	124
Tabela C. 2 – Resultados obtidos para os vários elementos analisados pelo laboratório Actlabs.	129
Tabela C. 3 – Tabela com as correlações de Spearman retiradas do software Statistica com um intervalo de confiança de 95%. A verde estão as correlações positivas e a vermelhos estão as correlações negativas.	130
Tabela C. 4 – Tabela com a composição elementar de vários materiais de vários padrões internacionais (Salomons e Förstner, 1984).	131
Tabela C. 5 – Resultados das análises efectuadas à amostra RM5 – Alcontrol.....	132
Tabela C. 6 – Parametros fisico-quimicos medidos in situ em todas as campanhas de campo.....	134
Tabela C. 7 – Resultados das análises efectuadas ao efluente P8 – Alcontrol.....	136

AGRADECIMENTOS

Nas páginas seguintes gostaria de expressar os meus agradecimentos a todas as pessoas que me ajudaram e incentivaram a realizar este trabalho, esperando não me esquecer de ninguém.

Gostaria de agradecer em primeiro lugar à minha orientadora, Professora Doutora Conceição Freitas por toda a sua disponibilidade, sabedoria e entusiasmo completamente contagiante durante todo este trabalho. Agradeço-lhe todas as sugestões e críticas que contribuíram para o enriquecer do trabalho.

Agradeço à Anabela Cruces do fundo do coração por toda a paciência e apoio incondicional. Obrigada pelos momentos de choro que aturou e pelos sorrisos que me arrancou.

À Vera Lopes pela amiga e fada madrinha que se tornou cheia de alegria, pela ajuda, dedicação e carinho que sempre demonstrou por mim. Um exemplo de força e coragem, sem dúvida! Agradeço-lhe também a alcunha que me foi atribuída (Inês cambada de nervos Nunes). Não podia reflectir melhor quem sou. Ajudou-me no laboratório, no campo, foi o meu calmante pessoal. Para mim é e será a Geóloga “psicóloga” do departamento.

Ao professor Doutor César Andrade por todo o seu conhecimento, entusiasmo e pela sua ajuda nas saídas de campo.

À professora Doutora Rosário Carvalho pela disponibilidade e motivação que teve para me ajudar, tanto no laboratório como no esclarecimento de dúvidas. Foi uma ajuda preciosa para este trabalho.

Agradeço às minhas colegas de sala Sandra Moreira, Ana Costa e Ricardina Fialho pelo seu apoio a esclarecer dúvidas, aturar-me em dias difíceis e no campo. Agradeço também a Alexandra Oliveira pelas risadas, pela ajuda e paciência. À Tânia Ferreira, pela cedência de informação e esclarecimento de dúvidas.

À Arq. Ana Vidal, Sandro, Marco e Paulo do ICNF, por se terem disponibilizado para me ajudar sempre que necessário. Agradeço pela cedência de uma embarcação para que fosse possível realizar amostragens em locais de difícil acesso.

À Cytia Mourão pela ajuda nas moagens de algumas amostras. Ao Dr. Pedro Rodrigues pela ajuda na realização da análise de difracção de Rx.

À Dra. Rita André pelo material que trouxe e pela ajuda na determinação dos compostos voláteis.

Agradeço aos colegas da licenciatura, Cláudia Rodrigues, Pedro Leonardo, Sara Pinto e Daniela Santos, por todo o apoio prestado em laboratório.

Por último, como não podia deixar de ser, quero agradecer à minha família e amigos.

Aos meus pais por me terem proporcionado este sonho. À minha Mãe pelos valores, força e coragem que me transmitiu. Por ser a minha inspiração e a minha heroína, que sempre me ensinou a não desistir. Que me aconselhou e aturou de forma incondicional, sem nunca duvidar das minhas capacidades. Foi provavelmente a minha maior fã. Ao meu Luís por ser quem é, por me ter criado e dado apoio em todas as etapas da minha vida. Um verdadeiro Pai. Este trabalho também é vosso!

Ao meu André, pelo caminho que percorreu comigo ao longo destes anos. Pela paciência absolutamente gigante que teve para todos os meus pânico. Por todos os dias dizer que me ama. Pelo orgulho que tem em mim! Por acreditar, mesmo quando eu duvidei. Por ser um Homem maravilhoso que se desdobrou em mil para me ouvir, ajudar e me ver bem. Pelos dias, noites e fins-de-semana em que me enxugou as lágrimas e me fez sorrir. Por todo o seu incentivo e estímulo durante esta fase da minha vida.

Aos meus tios. À Marta, por me ter encorajado a seguir em frente e porque nunca duvidou das minhas capacidades. Simplesmente porque a adoro. Sei que será sempre uma segunda mãe ou uma irmã que me protegerá. Ao Fernando, por me incentivar a ser a melhor. À Cristina e ao Alfredo pelo apoio.

À melhor prima do mundo, Beatriz, pelo sorriso maravilhoso, pela inocência, pelo amor e pelos beijinhos repenicados! Ao pequeno Tomás por ser um rapazola encantador, pela energia, pelo sorriso malandro e pelo terrorista que é!

Aos meus irmãos Baba e Pedro, por serem quem são e por me fazerem sentir feliz e especial.

Aos meus quatro avós, a quem dedico este trabalho. Por todos os valores que me transmitiram, permitindo que crescesse em todos os sentidos.

Aos “primos emprestados” Sónia Almeida, Bruno Godinho e Inês pelo apoio e preocupação que demonstraram. Obrigada Bruno pela disponibilidade em imprimir o meu trabalho.

À Joana, por tudo. Por me aturar há mais de 20 anos. Com ela sei que uma imagem vale mais que mil palavras. Sabe o que eu sinto, sem lhe dizer. Sabe que preciso de um abraço, sem lhe pedir. Sabe também quando preciso de um raspanete e não tem problemas em dá-lo. Afinal é para isso que as amigas servem! Fazes parte da mobília!

Às minhas amigas, não de sempre mas para SEMPRE, Maria e Teresa. A Maria, por todas as razões e mais alguma, foi uma melhor amiga. Uma amiga com A grande. Foi o meu maior apoio nos dias maus e partilhou do meu entusiasmo nos dias bons! Aturou-me como ninguém, soube-me ouvir. Cuidou de mim, dos meus nervos, medos e pânico. Enxugou-me as lágrimas vezes sem conta, partilhou as melhores galhofas e risadas em

momentos de perfeita maluqueira. Não esquecendo que também foi a minha resolução de problemas informáticos! A Teresa por se ter tornado uma amiga maravilhosa, pela sua fé e crença absolutamente inspiradora. Por acreditar em Deus por mim e pela Maria! Por me ajudar a todas as horas sem pedir nada em troca! Pela sua gargalhada peculiar e única! Agradeço-lhes por terem sido das primeiras a valorizar e acreditar em mim e no meu trabalho!

RESUMO

O presente trabalho incidiu sobre a Ribeira de Moinhos, um sistema de transição situado no concelho de Sines. Esta região foi estudada à microescala temporal para caracterizar o sistema do ponto de vista geológico e geoquímico. A sua bacia hidrográfica tem sido alvo de um forte desenvolvimento industrial ao longo de várias décadas, tornando-se num possível alvo relativamente às contaminações provenientes das indústrias.

O objectivo principal deste trabalho incidiu no estudo das características naturais e contribuição antrópica para os sedimentos. Para este efeito efectuou-se a análise sedimentológica (textural e composicional) e geoquímica (elementos orgânicos e inorgânicos) dos sedimentos da Ribeira e da barreira que a isola do oceano, bem como a caracterização do hidrossoma, determinando as suas características físico-químicas e a variação sazonal do plano de água. Realizaram-se quatro campanhas de campo, estabelecendo-se uma rede de amostragem com 39 estações para recolha de sedimentos e 29 estações para medição dos parâmetros da água. Estabeleceram-se também 8 estações para recolha de águas pluviais colectadas das empresas existentes nas imediações da Ribeira.

A análise sedimentológica indicou que os sedimentos da bacia hidrográfica proximal são maioritariamente areias. Nos canais fluviais e planície aluvial, os sedimentos adquirem texturas mais vasosas. A praia e a barreira interna são constituídas por areias muito grosseiras a médias. O carbonato de cálcio é mais elevado nas amostras dos canais, indicando a presença de fragmentos de bioclastos e rizoconcreções. A matéria orgânica total é mais elevada nos canais e na planície aluvial, distinguindo-se claramente as zonas com predominância de matéria orgânica lábil e refractária.

A análise geoquímica indicou enriquecimento em metais pesados, principalmente zinco e chumbo. As análises aos compostos orgânicos da amostra RM5 indicaram presença de fenóis e cresóis acima dos limites de referência de acordo com as Normas Holandesas e abaixo limites de referência de acordo com as Normas de Ontário.

Os parâmetros físico químicos da ribeira mantiveram-se constantes nas várias campanhas realizadas excepto, na salinidade e oxigénio dissolvido. A primeira reflecte a mistura entre as águas doces provenientes da bacia hidrográfica e a água oceânica e contribui para a estratificação do hidrossoma registada em Outubro. Em Março a massa de água encontrava-se subsaturada em oxigénio, passando a saturada e sobressaturada em Julho e Outubro.

Os efluentes pluviais não mostraram valores significativos de compostos orgânicos e metais.

Nos últimos 49 anos não existiram grandes alterações geomorfológicas na área de estudo, ocorrendo apenas variações no canal de ligação ao mar, umas vezes deflectido para norte e outras mais linear.

Palavras-chave: Ribeira de Moinhos, sedimentos, hidrossoma, geoquímica, contaminação.

ABSTRACT

This study focused on the Ribeira de Moinhos, a transitional system located in the Sines municipality. This region was studied at a temporal microscale to characterize the system from a geological and geochemical perspective. Its drainage supported a strong industrial development over several decades, becoming a possible target to contamination from industries.

The main objective of this work was the study of natural characteristics of the sediments as well as the anthropogenic contribution to them. For this purpose sedimentological (compositional and textural) and geochemistry (organic and inorganic elements) analysis were performed in the stream and sand barrier sediments. Also, the characterization of the water body was performed, determining its physicochemical characteristics and the seasonal variation of the water level. Four field campaigns have been realized, and a sampling network established, with 39 stations for collection of sediment and 29 stations for measuring the water parameters. Additionally, 8 stations have been established for collection of pluvial water associated with industry established in the vicinity of Ribeira de Moinhos.

The sedimentological analysis indicated that the sediments from the proximal drainage basin are mainly sands. In the stream and alluvial plain, sediments acquire muddy textures. Beach and back-barrier are composed of very coarse to medium sands. Calcium carbonate is higher in the samples of the fluvial channels, indicating the presence of bioclasts and rhizoconcretions fragments. The total organic matter is higher in the riverine channels and in the alluvial plain, being the areas with predominantly labile and refractory organic matter clearly distinguishable.

Geochemical analysis showed an enrichment in heavy metals, mainly zinc and lead. The analysis of organic compounds of RM5 sample indicated the presence of phenols and cresols above the reference limits, according to the Dutch standards, and below the reference limit, according to the Ontario Rules.

The physical-chemical parameters of the stream remained constant in the various campaigns, except for the salinity and dissolved oxygen. The former reflects the balance between the fresh water from the drainage basin and the ocean water and contributes to the stratification of the water body recorded in October. In March the water body was undersaturated in oxygen, changing to saturated and oversaturated in July and October.

The pluvial effluents did not show significant amounts of organic compounds or metals.

In the last 49 years, there were no major geomorphological changes in the study area, occurring only changes in the channel connecting the system to the sea, sometimes deflected northwards and sometimes being more linear.

Key-words: Ribeira de Moinhos, sediments, water body, geochemistry, contamination.

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

I.1. ÂMBITO

As zonas costeiras consideram-se os locais de mais rápida evolução na terra e explicar as suas constantes transformações tornou-se essencial e imprescindível a fim de gerir os recursos costeiros de forma sustentável. Actualmente existem inúmeros estudos de carácter geológico realizados em zonas costeiras do litoral português. No que diz respeito aos ambientes de transição do arco litoral Tróia-Sines, estes têm incidido maioritariamente, nas lagunas costeiras como a Lagoa da Sancha, Lagoa de Sto. André e Lagoa de Melides. O presente trabalho irá incidir sobre a Ribeira de Moinhos, situada aproximadamente 3km a norte de Sines. Optou-se por estudar esta região precisamente por existir uma lacuna de conhecimento associada à Ribeira e à sua envolvente.

O concelho de Sines é uma região que tem sido alvo de um forte desenvolvimento industrial ao longo de várias décadas. Este desenvolvimento deve-se à existência de um terminal portuário onde a dinâmica costeira conduz a uma profundidade das águas que possibilita a atracagem de petroleiros sem haver necessidade de dragagens. Este desenvolvimento pode ter trazido muitos benefícios para a população e para o país, uma vez que hoje em dia somos uma sociedade cada vez mais dependente de máquinas e de recursos naturais. Contudo, também contribui de forma gravosa com emissão de poluentes, tanto para a atmosfera como para a hidrosfera.

Os estudos realizados aos ambientes de transição podem ser efectuados a diferentes escalas temporais: a micro, meso e macro-escala. A abordagem apoiada em interpretações do registo sedimentar que abrangem séculos a milénios não vão ser objecto deste trabalho. Optou-se então pelo estudo à micro-escala, englobando processos e modificações de pequena duração com o objectivo de compreender o comportamento deste sistema exposto a processos naturais e à acção antrópica. A abordagem a escalas temporais curtas é de crucial importância para a compreensão dos fenómenos actuais, servindo de chave para interpretar os análogos passados e consequentemente para melhor prever o futuro destes sistemas extremamente vulneráveis.

Este trabalho encontra-se dividido em vários capítulos. O Capítulo I corresponde a uma pequena introdução do tema abordado no decorrer deste trabalho e dos seus objectivos. No Capítulo II apresenta-se o enquadramento geográfico, geológico, tectónico, geomorfológico e climático, bem como algumas características gerais da Ribeira e da região envolvente. No Capítulo III encontra-se a metodologia utilizada tanto no campo como no laboratório. O Capítulo IV consiste na análise preliminar da Ribeira de Moinhos a micro-escala, nomeadamente das características do hidrossoma, das características sedimentológicas e das características geomorfológicas da Ribeira de Moinhos. Por último no Capítulo V, efectuou-se uma síntese final.

I.2. OBJECTIVOS

O objectivo principal da dissertação consiste na caracterização geomorfológica e sedimentológica da Ribeira de Moinhos e na avaliação da contribuição antrópica para este sistema de transição. Em particular, pretende-se responder às seguintes questões:

- Quais são as características do hidrossoma da Ribeira de Moinhos?
- Como se caracteriza a sua ligação ao mar e que influência tem esta na massa de água e nos sedimentos?
- Há variação sazonal nas características da massa de água?
- Quais as características sedimentológicas e geoquímicas dos sedimentos deste sistema?
- Sofre este sistema influência antrópica pelo uso do solo na região envolvente (uso agrícola e industrial)?
- Estarão as águas e os sedimentos da Ribeira de Moinhos poluídos?

I.3. CONCEITO DE CONTAMINAÇÃO E POLUIÇÃO

Os conceitos de poluição e contaminação são diferentes. A contaminação consiste na presença de elevadas concentrações de dada substância no ambiente, ou seja, concentrações que se situem acima dos níveis de fundo para a área e organismos considerados (Quintino, 1992 *in* Carapeto, 1998), quer sejam naturais quer por introdução pelo homem.

Existem diversos conceitos de poluição, dependendo dos valores que se pretenda considerar e proteger.

De acordo com o Diário da República, 1ª série Decreto-Lei 127/2013, 30 de Setembro, a poluição define-se como uma introdução directa ou indirecta, por acção humana, de substâncias, de vibrações, de calor ou de ruído no ar, na água ou no solo, susceptíveis de prejudicar a saúde humana ou a qualidade do ambiente e de causar deteriorações dos bens materiais ou deterioração ou entraves ao usufruto do ambiente ou a outras utilizações legítimas deste último.

Segundo Melo e Pimenta (1993 *in* Carapeto, 1998) a poluição consiste na descarga para o meio ambiente de matéria e energia em quantidade suficiente de forma a alterar significativamente as qualidades do receptor (água, solo e ar). A poluição dos cursos de água ocorre por descarga de esgotos urbanos e industriais sem que haja tratamento prévio.

De acordo com Mendes e Oliveira (2004), a poluição que tem origem em fontes pontuais diz respeito a emissões em que o caudal é no seu todo convergente num ou mais canais bem definidos, com pontos de descarga distintos e claramente identificáveis. Incluem-se nesta situação pontual, as descargas de águas residuais industriais,

domésticas ou urbanas, bem como fugas de reservatórios de armazenamento de líquidos, de instalações industriais, de explorações agrícolas e de aterros sanitários. Em relação às fontes difusas, estas dizem respeito a situações em que os pontos de emissão não são possíveis de identificar ou de controlar. Nesta situação incluem-se vários exemplos, como a poluição de origem agrícola e a poluição veiculada pela atmosfera.

A poluição, na maioria das vezes, é uma consequência da actividade excessiva do homem, devido à agricultura, indústria e mesmo actividade urbana. A poluição de origem agrícola ocorre pelo excessivo uso de produtos químicos, como os pesticidas e adubos. A poluição industrial deve-se maioritariamente à deposição e infiltração no solo e na água de metais pesados e produtos químicos considerados perigosos. Por último, a poluição urbana ocorre devido às águas domésticas, de lixiviados de aterros de resíduos sólidos urbanos e águas residuais de fossas sépticas. Apesar de existir com o passar dos anos, um aumento da preocupação ambiental no sentido de controlar a poluição, as actividades antrópicas continuam a ser as principais fontes de contaminação, quer seja dos solos, sedimentos ou água.

Designa-se por poluição orgânica, os compostos orgânicos sintéticos como os hidrocarbonetos clorados, os organofosfatos, ou compostos orgânicos azotados. Alguns destes compostos são biodegradáveis mas outros não, persistindo na água e no solo/sedimento por muitos anos (Freitas, 2005). Os compostos orgânicos voláteis como o benzeno (proveniente de efluentes industriais bem como da combustão incompleta de gasóleo), o xileno, o diclorometano, o triclorometano e o tricloroetileno são também poluentes comuns no solo e sedimento, principalmente em regiões industrializadas (Freitas, 2005).

A poluição inorgânica consiste na introdução de substâncias químicas que contém pouco ou nenhum carbono, sendo os mais importantes os metais pesados (cádmio, crómio, cobre, chumbo, mercúrio, níquel, zinco) e os semi-metais (arsénio). Estes elementos são micronutrientes que em concentrações elevadas se tornam muito prejudiciais aos seres vivos. São elementos que facilmente são adsorvidos pelos minerais de argila (Freitas, 2005).

CAPÍTULO II – ENQUADRAMENTO DA ÁREA EM ESTUDO

1. ENQUADRAMENTO GEOGRÁFICO E CARACTERÍSTICAS GERAIS

A Ribeira de Moinhos situa-se no SW alentejano, no arco litoral Tróia-Sines, 3 km a norte de Sines (Figura II. 1), no distrito de Setúbal, concelho de Sines.

A sua desembocadura, no oceano Atlântico, encontra-se muito tempo barrada por um sistema praia duna, o qual se estende desde norte Sines até Tróia. Esta barreira é responsável pela acumulação de água de precipitação, originando uma pequena lagoa (Figura II. 1. D) provavelmente devido ao seu fraco caudal. O plano de água varia devido a factores sazonais, como a temperatura e a precipitação. Esta barreira poderá ser interrompida por uma barra de maré, que rompe naturalmente em alturas que o plano de água está muito elevado ou artificialmente por acção do Homem. No entanto, ainda pouco se sabe sobre como e quando ocorrem estas aberturas do canal de maré.

A bacia hidrográfica da Ribeira de Moinhos tem área de aproximadamente 32 km² (Figura II. 1. C) e orientação E-W.

A cobertura cartográfica da Ribeira de Moinhos e da sua bacia hidrográfica é efectuada pelas Cartas Militares de Portugal nº515-A (Sines, 2007) e nº516 (Santiago do Cacém, 2007), à escala 1:25000, editadas pelo Instituto Geográfico do Exército.

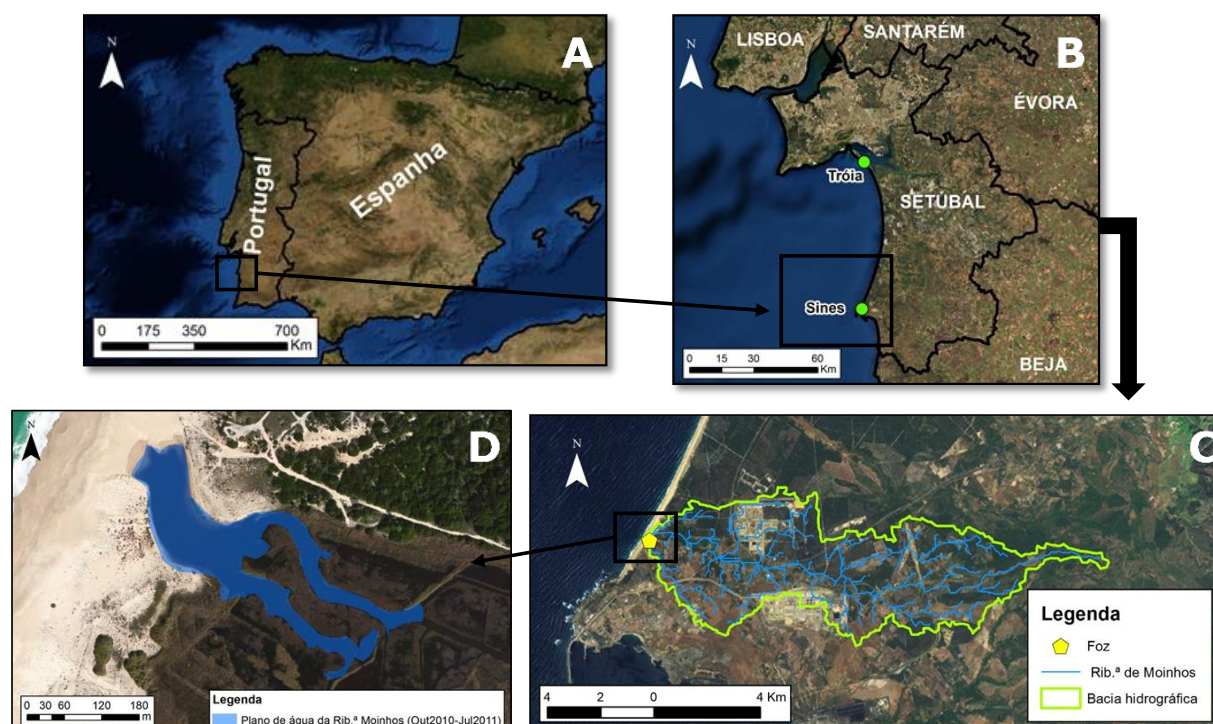


Figura II. 1– Enquadramento geográfico da Ribeira de Moinhos (fonte das imagens: ArcGIS): A – Em Portugal; B – no concelho de Sines; C – Bacia hidrográfica; D – Pormenor da embocadura.

De acordo com a ARH do Alentejo (2012), a Ribeira de Moinhos classifica-se como um rio do sul de pequena dimensão (S_1 : ≤ 100 km²). Esta tipologia de cursos de água

possui caudais médios anuais de 112 mm a 194 mm, e regime de escoamento que varia entre 75 mm e 194 mm. Estes rios tendem a ocorrer em vales assimétricos, côncavos e encaixados. Possuem regime hidrológico temporário, secando durante os meses mais quentes e correndo com as primeiras chuvas outonais (ARH do Alentejo, 2012).

2. ENQUADRAMENTO GEOLÓGICO

A bacia hidrográfica da Ribeira de Moinhos insere-se na folha 42-C de Santiago do Cacém, da carta Geológica de Portugal de Portugal à escala 1:50000 (Inverno *et al.*, 1993) (Figura II. 2).

Na bacia hidrográfica da Ribeira de Moinhos afloram várias unidades litoestratigráficas, com idades que datam desde do Carbónico à actualidade, cujas áreas e respectivas percentagens (calculadas a partir do *ArcGIS*) constam da Tabela II. 1.

As formações detríticas do Cenozóico predominam, ocupando mais de 90% de área. Dentro do Cenozóico, a unidade litoestratigráfica com maior expressão na bacia (aproximadamente 60%) pertence ao Plio-Plistocénico, sendo constituídas por areias. Seguem-se os níveis de praia do Plistocénico (20%) e as areias de dunas e aluviões (13%) do Holocénico.

Tabela II. 1– Área ocupada pelas diferentes formações da bacia hidrográfica da Ribeira de Moinhos.

Eras	Períodos	Época	Área (km ²)	%	Unidades litoestratigráficas	Área (km ²)	%
Paleozóico	Carbónico	Namuriano	0.17	0.53	Formação de Mira (Hmi)	0.17	0.53
Mesozóico	Triásico	Superior	0.57	1.79	Grés de Silves (T)	0.22	0.69
	Jurássico	Superior			Formação de Deixa-o-Resto (J ³⁻⁴)	0.35	1.1
Cenozóico	Neogénico	Miocénico	92.67	59.86	Miocénico (M)	0.07	0.22
		Plio-Plistocénico			Areias com seixos da Planície Litoral (PQ)	19.03	59.64
	Quaternário	Plistocénico		19.84	Níveis de praia 60-70m (Q2)	2.73	8.56
					Níveis de praia 30-40m (Q3)	3.6	11.28
		Holocénico		12.97	Areias de dunas (Ad)	0.8	2.51
					Aluviões (a)	3.26	10.22
Complexo Eruptivo de Sines (74ma)	Rochas Granulares		1.68	5.26	Gabros (γ) e Dioritos (Δ)	0.88	2.76
					Sienitos (σ) e Microsienitos (σμ)	0.55	1.72
	Rochas Filonianas				Basaltos (β ³)	0.25	0.78
			Total	Total		Total	Total
			31.91	100		31.91	100

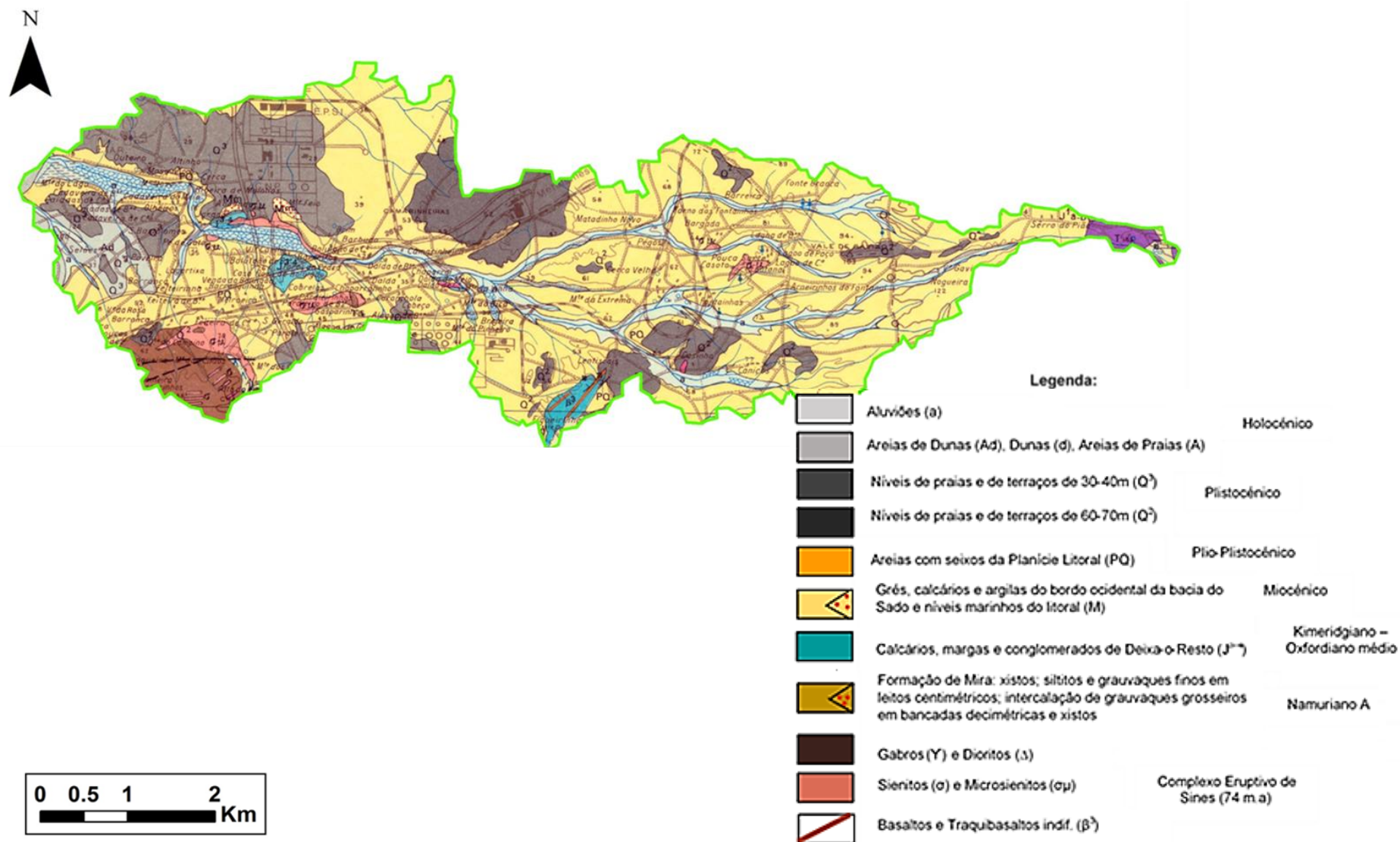


Figura II. 2 - Excerto da carta geológica de Portugal 42C à escala original 1:50000 (fonte: ArcGIS)

2.1. PALEOZÓICO

2.1.1. CARBÓNICO – FORMAÇÃO DE MIRA (HMI) (NAMURIANO)

Esta formação está representada a este na bacia hidrográfica, ocupando apenas 0.5% da área total. De acordo com Inverno (1993), apresenta um carácter turbidítico, sendo constituída predominantemente por grauvaques finos, siltitos cinzentos-esverdeados, em leitos delgados, geralmente milimétricos a centimétricos, e xistos carbonosos.

2.2. MESOZÓICO

2.2.1. TRIÁSICO SUPERIOR – GRÉS DE SILVES (T)

Esta unidade também se encontra a este na bacia hidrográfica. Apresenta uma espessura total de aproximadamente 80-120 m, sendo constituída por arenitos de cor vermelha, conglomerados e pelitos subordinados. Os conglomerados são poligénicos, com clastos predominantemente de quartzo, quartzito, grauvaque e xisto, sendo a matriz constituída por argila, óxido de ferro e por vezes carbonato de cálcio. Não foram encontrados fósseis nesta formação, pelo que a sua datação foi feita por comparação com afloramentos da Bacia Algarvia (Manuppella e Ramalho, 1984 e Manuppella, 1993).

2.2.2. JURÁSSICO SUPERIOR (MALM) – FORMAÇÃO DE DEIXA-O-RESTO (J³⁻⁴) (OXFORDIANO - KIMERIDGIANO)

Esta unidade corresponde a 1% da área total da bacia. De acordo com Ramalho (1993) aflora de forma descontínua, formando uma faixa de afloramentos com direcção NE-SW. É composta por conglomerados poligénicos de cor amarelada e avermelhada com intercalações de margas. Sobre este nível afloram ainda espessas camadas de calcários calciclásticos, oolíticos e microconglomeráticos, com intercalações de margas e argilas, bem como conglomerados quartzosos.

2.3. CENOZÓICO

2.3.1. NEOGÉNICO – MIOCÉNICO (M)

Esta formação é constituída por biocalcarenitos e arenitos finos, esbranquiçados, por vezes ricos em moluscos (Zbyszewski e Pais, 1993). Encontra-se representada por dois afloramentos pequenos localizados junto a Monte Feio e Abobada, correspondendo a 0.22% da bacia hidrográfica.

2.3.2. PLIO-PLISTOCÉNICO – AREIAS COM SEIXOS DA PLANÍCIE LITORAL (PQ)

Esta formação é a que apresenta maior expressividade em toda a área da bacia hidrográfica, ocupando aproximadamente 60% de área.

Trata-se de depósitos marinhos e continentais, sem fósseis. Os depósitos são constituídos por areias alaranjadas e avermelhadas, com pequenos seixos de quartzo, lascas de xisto e fragmentos de arenitos avermelhados do Triásico. Podem existir também níveis com grandes calhaus rolados de quartzo. Localmente existem argilitos, concreções carbonatadas e abundantes pisólitos ferruginosos (Zbyszewski e Pais, 1993). Os afloramentos na região junto ao mar estão cobertos por areias de dunas e por depósitos de antigas praias quaternárias.

2.4. QUATERNÁRIO

2.4.1. PLISTOCÉNICO

2.4.1.1. NÍVEIS DE PRAIA DE 60 – 70 m (Q²)

Afloram de forma dispersa na bacia hidrográfica, ocupando uma área de aproximadamente 9%. São constituídos por areias com seixos, geralmente bem rolados (Zbyszewski e Pais, 1993).

2.4.1.2. NÍVEIS DE PRAIA DE 30 – 40 m (Q³)

Afloram e constituem uma banda descontínua, paralela ao litoral, que por vezes se encontra coberta por areias dunares. Estes depósitos são constituídos por areias grosseiras com pequenos seixos (Zbyszewski e Pais, 1993). Ocupam 11% de área de bacia hidrográfica.

2.4.2. HOLOCÉNICO

O Holocénico encontra-se representado por areias de dunas, dunas, aluviões e areias de praia.

2.4.2.1. AREIAS DE DUNAS (Ad)

Constituem um alinhamento junto ao mar, formando pequenas manchas que se encontram dispersas (Zbyszewski e Pais, 1993). Encontram-se presentes na região da desembocadura da Ribeira de Moinhos e correspondem apenas a 3% da área da bacia hidrográfica.

2.4.2.2. ALUVIÕES (a)

As aluviões ocorrem na região envolvente às linhas de água e a sua percentagem de ocupação ronda os 10%.

2.5. MACIÇO ERUPTIVO DE SINES

2.5.1. ROCHAS GRANULARES

2.5.1.1. GABROS (Υ) E DIORITOS (Δ)

A mancha de rochas eruptivas está designada na carta por gabros e dioritos, uma vez que não é conhecido o limite entre eles. Trata-se de rochas de cor cinzento-escura quando frescas, holocristalinas, de granularidade média a grosseira. Normalmente os dioritos tendem a ser predominantes em relação gabros (Ribeiro, 1993). Ocorrem dispersamente na bacia hidrográfica, ocupando cerca de 3% de sua área.

2.5.1.2. SIENITOS (σ) E MICROSIENITOS ($\sigma\mu$)

Corresponde a pequenos afloramentos que ocorrem dispersos na bacia hidrográfica (ocupando 2%). Trata-se de rochas holocristalinas, de granularidade média a grosseira e às vezes porfiróides, de cor cinzento-clara quando frescas e rosada após alteração (Ribeiro, 1993).

2.5.2. ROCHAS FILONIANAS – BASALTOS β^3

Existe um afloramento desta unidade dentro da bacia hidrográfica que corresponde a basaltos e traquibasaltos indiferenciados, correspondendo a aproximadamente 1% de área.

3. ENQUADRAMENTO TECTÓNICO

Nesta região existem formações que datam de idades muito distintas, desde Paleozóico até à actualidade, tendo sido a tectónica bastante complexa.

A orogenia Varisca ou Hercínica nesta região teve como resultado quatro fases de deformação (F1 a F4) que deram origem a fracturação, dobramentos e xistosidades. Estas fases de deformação apresentam idades distintas, sendo que F1 e F2 são de idade intra-vestafeliana e anterior ao vestefaliano (Carvalho, 1976 e Silva *et al.*, 1990 *in* Inverno, 1993), e F3 e F4 são tardi-Hercínicas, de idade estefaniana a pérmica (Ribeiro *et al.*, 1979 *in* Inverno, 1993).

A primeira fase de deformação (F1) originou dobras com eixos sub-horizontais orientados NW-SE. A segunda fase de deformação (F2) afectou níveis mais profundos, traduzindo-se pela formação de dobras quase homoaxiais com as de F1, mas com eixos

ligeiramente mais rodados para NNW. Nas fases F3 e F4 formaram-se as falhas subverticais. Durante a terceira fase de deformação, com compressão máxima N-S, desenvolveram-se desligamentos esquerdos NNE-SSW e ENE-WSW, e desligamentos direitos NNW-SSE a NW-SE. Durante a quarta fase, com compressão máxima E-W, desenvolveram-se desligamentos direitos NE-SW, bem como desligamentos esquerdos conjugados WNW-ENE a NW-SE (Inverno, 1993). Ainda de acordo com o mesmo autor, as falhas tardi-Hercínicas são falhas normais, com forte inclinação, apresentando orientações em torno da direcção N-S.

Durante o mesozóico assiste-se a fases distensivas que, através do rejogar de falhas tardi-Hercínicas, provocaram o basculamento de blocos do soco paleozóico, dando lugar à formação de uma bacia intra-cratónica (Manuppella, 1993). A evolução morfo-estrutural desta bacia, a Bacia de Santiago do Cacém, foi dominada por quatro estruturas fundamentais: a falha de Santo André ou falha de Deixa-o-Resto; a falha de Santa Cruz; a falha de Grândola; e o alinhamento estrutural Portimão-Monchique-Sines-Sesimbra-Sintra (Figura II. 3). Este alinhamento corresponde a uma fase de instalação dos complexos subvulcânicos, e é responsável pela posterior actividade vulcânica.

As estruturas activas nesta região são:

- A falha de Santo André ou Deixa-o-Resto, que constitui um acidente de direcção geral NNE-SSW. Esta falha originou um contínuo abatimento do bloco oeste, que permitiu a deposição de 1000 m de sedimentos nesse bloco desnivelando o soco Hercínico em cerca de 1200 m), bem como formações Cenozóicas em cerca de 100 a 150 m (Cruces, 2001). Segundo um estudo realizado por Ribeiro *et al.* (1993, *in* Cruces, 2001), a estrutura inclina para este com movimentação vertical do tipo inverso, sugerindo uma movimentação horizontal de desligamento esquerdo, dividindo a falha em três sectores: segmento de Melides; segmento de Sto. André; e segmento de Sines-Montanha dos Descobridores. No segmento central poderá ser correlativa da falha da Ribeira de Moinhos, ou seja Plistocénico inferior. Deduzem também a existência de um prolongamento desta estrutura para a plataforma a sudoeste, pela detecção de um epicentro em S. Torpes e vários em falhas com a mesma orientação nas Montanha dos Descobridores, afectando o Neogénico.

- A falha de Grândola que constitui um acidente importante de orientação aproximadamente WNW-ESSE, que corresponde a um desligamento esquerdo tardi-Hercínico (Ribeiro *et al.*, 1984 *in* Cruces, 2001) com reactivação posterior, evidenciando movimento no cenozóico com subida do bloco meridional (Cabral, 1995 *in* Cruces, 2001). Limita o bordo nordeste do soco Varisco. O levantamento da Serra de Grândola ocorreu no Quaternário, e constitui um relevo tectónico de tipo semi-horst elevado e inclinado para SE (Pimentel e Azevedo, 1989).

- A falha de Santa Cruz, que apresenta uma direcção geral aproximadamente NW-SE com cerca de 17 km entre o litoral e Santiago do Cacém. Segmenta a falha de Deixa-o-Resto, limitando-a como rampa lateral (Ribeiro *et al.*, 1993 *in* Cruces, 2001). Os mesmos autores referem para a movimentação Plio-Quaternária um movimento do tipo inverso, com separação vertical mínima de aproximadamente 50 m e máxima de 70 m.
- A falha da Ribeira de Moinhos, que apresenta uma orientação geral NW-SE, inclinando para norte ao longo de 6.5 km (área emersa). Foi apenas conhecida na década de 90 (Ribeiro *et al.*, 1993 *in* Cruces, 2001), colocando em contacto rochas da cobertura mesozóica e do maciço de Sines (a sul) com os depósitos neogénicos e quaternários (a norte). Esta segmenta a falha de Deixa-o-Resto, constituindo uma faixa de deformação difusa, com actividade no Quaternário com movimentação vertical do tipo normal, verificando-se abatimento do bloco norte (Cruces, 2001).

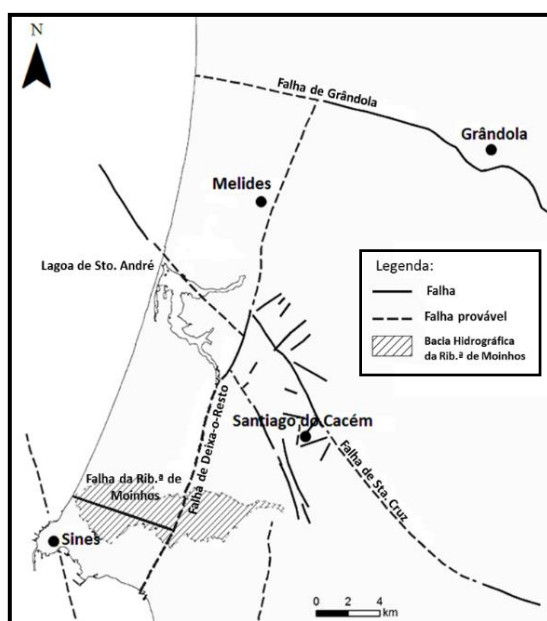


Figura II. 3 – Enquadramento Tectónico da região (adaptado de Ramos, 2013).

4. ENQUADRAMENTO GEOMORFOLÓGICO

A área abrangida pela carta geológica 42-C, segundo Inverno (1993), é constituída por três zonas geomorfológicas distintas: a bacia do Sado, situada a sudoeste; a zona das serras, na parte central; e a planície litoral, situada a oeste. A zona da serra é composta por um alinhamento N-S que engloba três serras, de norte para sul: a Serra de Grândola, a Serra de S. Francisco e a Serra do Cercal sendo que esta se localiza a sul de Sines. Este autor refere que a linha formada por estes três relevos leva à separação da rede hidrográfica: a oeste as linhas de água drenam para o oceano e a este para a bacia do Sado. As linhas de água que drenam para o mar desenvolvem-se geralmente com orientação E-W, sendo as mais importantes a Ribeiras de Moinhos, da Junqueira e de Morgavel (Inverno, 1993). A planície litoral caracteriza-se por terminar de forma

brusca numa escarpa de falha (Feio, 1984) (Figura II. 4). Esta planície tem largura entre 5 km e 15 km (na região da Ribeira de Moinhos a Planície Litoral chega aproximadamente aos 10 km de largura), e altitudes que não excedem os 150 m, descendo suavemente para o mar com declives 0.5% a 1.5% (Feio, 1984). É composta por terrenos predominantemente plio-quadernários. Caracteriza-se por ser uma faixa estreita, que é dissecada pelas linhas de água principais.

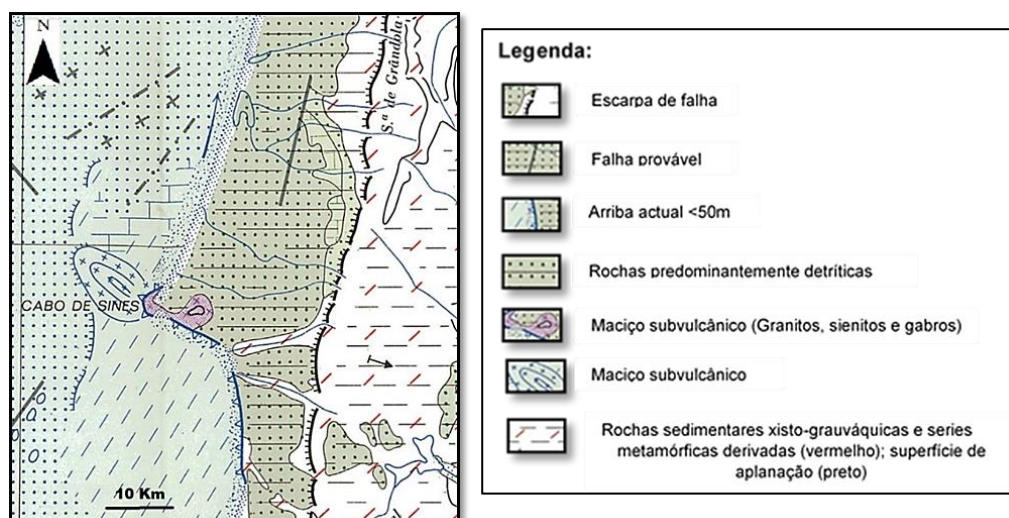


Figura II. 4 – Enquadramento Geomorfológico da Área de estudo à escala 1:500 00 (adaptado de Brum Ferreira, 1980).

A Figura II. 5 ilustra a variação de altitudes entre a Serra de São Francisco (≈ 150 m) e o mar (0 m), estendendo-se a bacia hidrográfica da Ribeira de Moinhos perpendicularmente à linha de costa com uma direcção E-W entre a Serra de S. Francisco e drenando em direcção ao Oceano Atlântico.

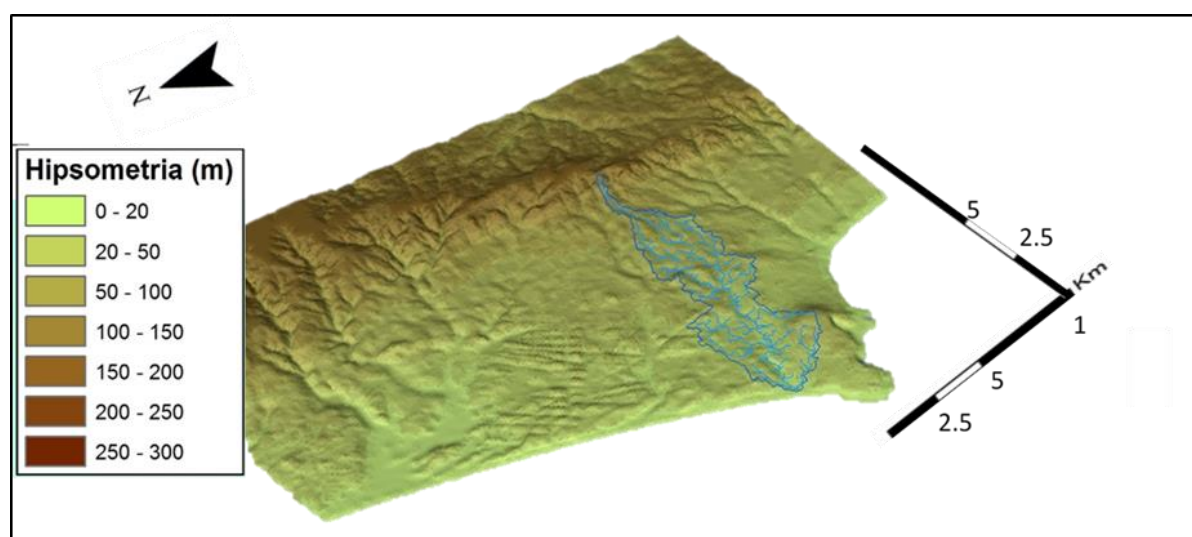


Figura II. 5 – MDT da região em estudo (fonte: ArcGIS).

5. ENQUADRAMENTO CLIMÁTICO

Os agentes climáticos exercem influência determinante no ambiente lagunar, nomeadamente nas características físico-químicas do corpo aquoso, no fluxo de contribuições externas de materiais e nas características dos agentes oceânicos. Sendo fenómenos de natureza sazonal, introduzem modificações periódicas no sistema (Freitas, 1995).

A Ribeira de Moinhos, apesar de não ser considerada como ambiente lagunar, é um ambiente de transição, sofrendo também influência de agentes sazonais, como os climáticos, nas características físico-químicas do hidrossoma.

De acordo com a classificação proposta de Köppen-Geiger (IPMA, 2014), o clima desta região é mesotérmico (temperado com características mediterrâneas), com Verão seco e suave, e Inverno chuvoso (Csb). Devido à sua proximidade com o oceano, apresenta forte influência marítima, sendo por isso também muito húmido.

5.1. AGENTES CLIMÁTICOS: TEMPERATURA, PRECIPITAÇÃO E VENTO

De forma a caracterizar o clima da região em estudo, usaram-se dados adquiridos ao Instituto Português do Mar e da Atmosfera (IPMA) para duas estações meteorológicas, Sines/Monte Chãos (541) e Sines (542), relativamente à temperatura e precipitação e vento.

Estas estações meteorológicas situam-se fora da área delimitada pela bacia hidrográfica da Ribeira de Moinhos, contudo são as que mais se aproximam da região em estudo (Figura II. 6).

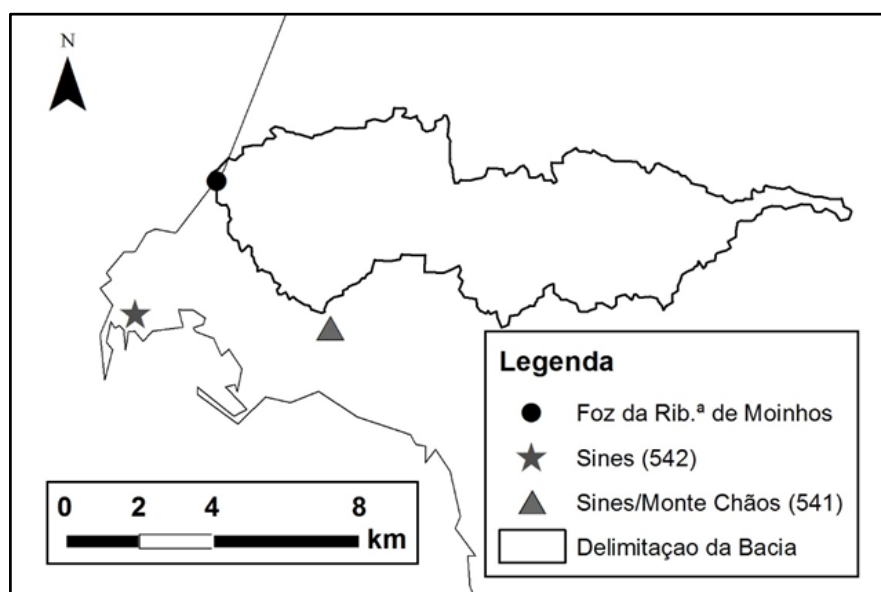


Figura II. 6 – Localização das Estações Meteorológicas de Sines e Sines/Monte Chãos (fonte: ArcGIS).

A estação de Sines/Monte Chãos (541) localiza-se numa região mais interior, a uma altitude mais elevada, apresentando uma influência mais continental. A estação Meteorológica de Sines (542) localiza-se junto ao litoral, apresentando por isso, uma maior influência marítima (Tabela II. 2).

Tabela II. 2 – Localização e características das estações meteorológicas do Instituto Português do Mar e da Atmosfera (IPMA).

Estação Meteorológica	Latitude	Longitude	Série de anos disponível		Altitude	Distância à foz da Rib.^a de Moinhos
Sines/Monte Chãos (541)	37°57'(N)	08°28'(W)	Precipitação/ Temperatura	1989-2014	99m	≈ 5km
			Vento	2004-2014		
Sines (542)	37°57'(N)	08°53'(W)	Precipitação/ Temperatura	1971-2013	15m	≈ 4km
			Vento	1972-1984		

A estação de Sines/Monte Chãos (541) apresenta uma série de apenas 26 anos, tendo entrado em funcionamento a partir de 1989. A estação de Sines (542) apresenta uma série de dados de 43 anos, uma vez que entrou em funcionamento em 1971. Os dados relativos ao vento referem-se à estação de Sines/Monte Chãos (541) para o período de 2004-2014 e à estação de Sines (542) para o período de 1972-1984.

Foram fornecidos os valores médios mensais e anuais da temperatura máxima e mínima do ar e valores de precipitação total mensais e anuais para as estações de Sines/Monte Chãos e Sines. As tabelas respectivas às duas estações com todos os valores meteorológicos encontram-se no Anexo A (Tabela A. 1 à Tabela A. 7). Relativamente ao vento para a estação de Sines foram fornecidas as frequências dos rumos médios e a velocidade media anual (Tabela A. 7) e para a estação de Sines/Monte Chãos foram fornecidos rumos e velocidades médias mensais e anuais, sem informação quanto à frequência.

5.1.1. TEMPERATURA

A Figura II. 7 representa os dados referentes à média mensal das temperaturas mínimas e máximas do ar, calculados para as séries em análise (Tabela A. 1 a Tabela A. 6).

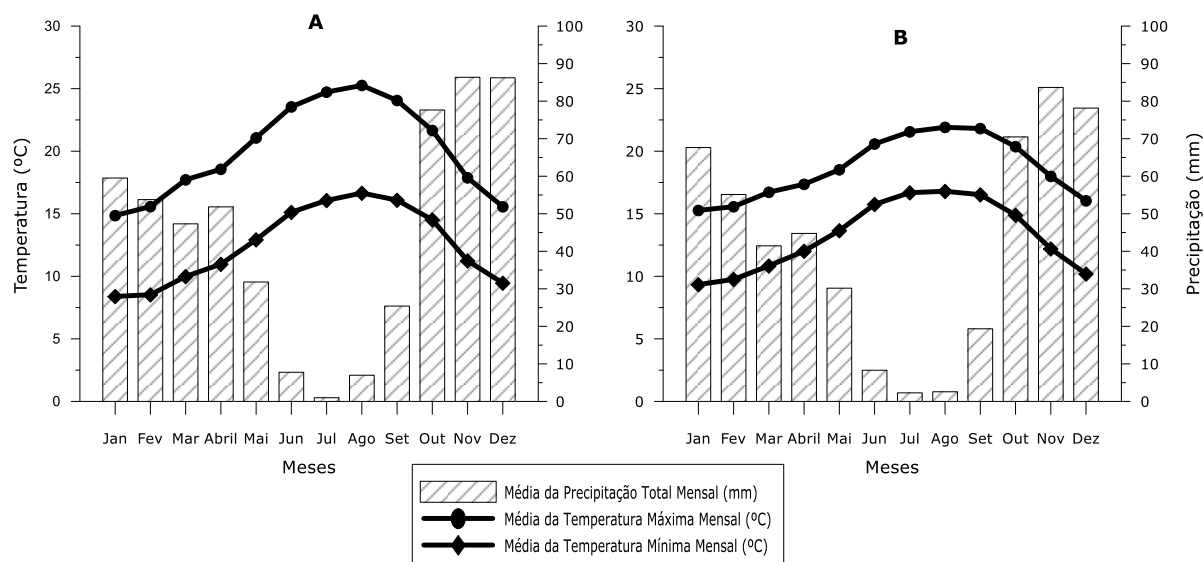


Figura II. 7 – Projecção dos Valores das Temperaturas Médias Máximas e Mínimas Mensais e da Média da Precipitação Total Mensal. A - Estação de Sines/Monte Chãos – 541 no período de 1989 a 2004, B - Estação de Sines – 542 no período de 1971 a 2004.

Verifica-se que a média das temperaturas máximas mensais é mais elevada na estação de Sines/Monte Chãos do que na estação de Sines. Relativamente à média das temperaturas mínimas mensais acontece exactamente o contrário ou seja, Sines apresenta valores mais elevados. A amplitude térmica é, pois, inferior em Sines.

Os meses mais frios correspondem em ambas as estações aos meses de Dezembro, Janeiro e Fevereiro e os meses mais quentes são Julho, Agosto e Setembro (Tabela A. 1 e Tabela A. 5).

O valor mínimo da Temperatura mínima mensal em Sines/Monte Chãos foi de 5.10°C (Tabela A. 1), e em Sines foi de 6.00°C (Tabela A. 4). O valor máximo da temperatura máxima mensal foi de 27.80°C (Tabela A. 2) e 24.60°C (Tabela A. 5) para aquelas estações, respectivamente.

5.1.2. PRECIPITAÇÃO

Relativamente à precipitação média mensal, verifica-se que a estação de Sines/Monte Chãos, de uma maneira geral, regista valores mais elevados comparativamente à estação de Sines (Figura II. 6, Tabela A. 3 e Tabela A. 6 em anexo).

Para a estação de Sines/Monte Chãos, o valor médio máximo é 86.37 mm (em Novembro) e o valor médio mínimo de 0.99 mm (em Julho) (Tabela A. 3). A estação de

Sines apresenta precipitação média máxima de 83.66 mm (também em Novembro) e mínima de 2.28 mm (também em Julho) (Tabela A. 6).

De uma maneira geral, a região caracteriza-se pela ocorrência de maiores precipitações em ambas as estações nos meses de Outubro, Novembro e Dezembro, sendo os meses em que ocorre menor precipitação Junho, Julho e Agosto.

A precipitação anual total, não varia significativamente nas duas estações (Figura II. 8). Mais uma vez, constata-se que a estação de Sines/Monte Chãos (541) apresenta precipitações mais elevadas que a estação de Sines.

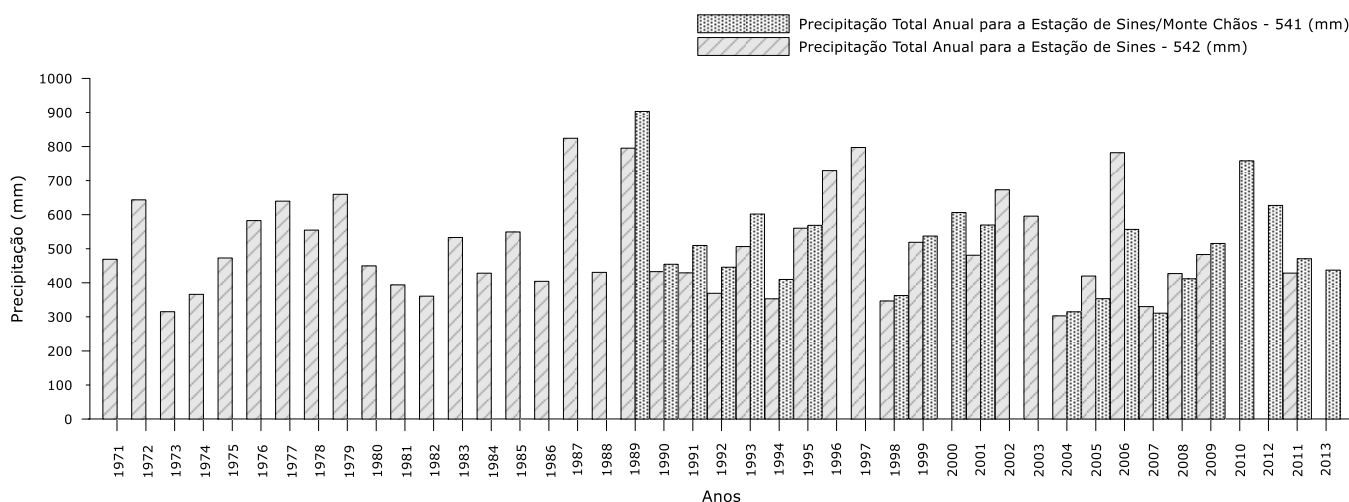


Figura II. 8 – Projecção da precipitação anual total para as duas Estações Meteorológicas, Sines/Monte Chãos (541) entre 1989 e 2013 e Sines (542) entre 1971 e 2013.

Sines/Monte Chãos registou anos muito pluviosos, com precipitações anuais que rondam os 900 mm/ano (1989), anos pluviosos com 500 a 700 mm/ano, e anos considerados secos que rondam os 300 mm/ano (2004).

A estação de Sines (542), também apresenta anos muito pluviosos, anos pluviosos e anos secos. Para esta estação, o ano com precipitação mais elevada corresponde ao ano de 1987 com cerca de 800 mm/ano, sendo o ano de 2004 o mais seco, com cerca de 300 mm/ano.

5.1.3. VENTO

Os rumos médios anuais indicam uma forte predominância dos ventos de norte e noroeste com frequências de 26%, seguindo-se os rumos de sul, sudoeste e oeste com uma frequência consideravelmente mais baixa de 12% e 8%, respectivamente (Figura II. 9 e Tabela A. 7). A velocidade média anual dos ventos apresenta-se mais elevada associada aos ventos vindos de norte (NW e N), designados por nortadas, seguida dos ventos associados às tempestades (SW, S, e W). Com velocidades mais reduzidas encontram-se os rumos que apresentam também menores frequências (SE, NE e E).

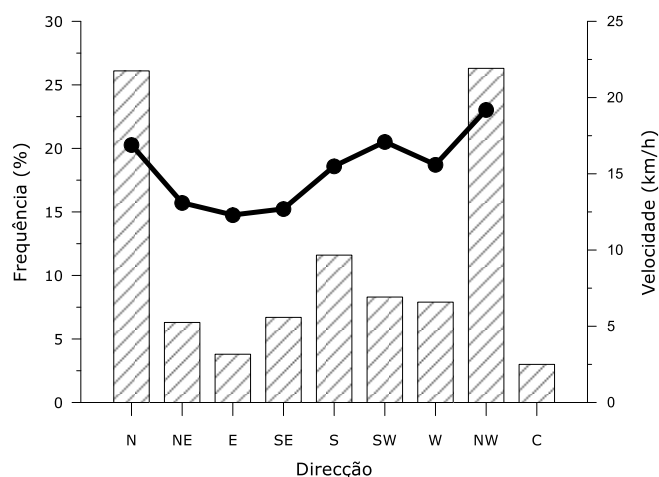


Figura II. 9 – Frequência dos rumos médios anuais e velocidade média anual dos ventos para a estação de Sines (542) entre 1972 e 1984.

Relativamente à estação de Sines/Monte Chãos, foram apenas disponibilizados dados referentes ao período entre 2004 e 2014, relativos a rumos e velocidades médias mensais e médias anuais, sem informação quanto à frequência (Tabela II. 3).

Tabela II. 3 – Rumo e velocidade média mensal e anual do vento para a estação de Sines/Monte Chão (541) entre 2004 e 2014.

Meses	Janeiro		Fevereiro		Março		Abril		Maio		Junho		Julho		Agosto		Setembro		Outubro		Novembro		Dezembro		Anual	
Ano	R	V	R	V	R	V	R	V	R	V	R	V	R	V	R	V	R	V	R	V	R	V	R	V	R	V
2004	N	12.96	E	12.60	N	15.48	NW	15.12	NW	16.56	NW	15.48	NW	18.00	NW	15.84	NW	12.96	NW	14.40	N	13.32	N	17.28	NW	15.12
2005	NE	11.88	N	14.76	E	14.40	NW	16.56	NW	16.56	NW	14.40	NW	17.28	NW	14.40	NW	14.76	S	14.04	N	15.12	NE	15.48	NW	15.12
2006	N	14.40	NW	15.84	NW	14.40	NW	13.32	NW	15.48	NW	15.48	NW	16.20	NW	15.48	NW	13.32	S	15.84	SE	13.68	E	14.40	NW	14.76
2007	N	11.52	SW	14.40	N	16.20	NW	14.04	NW	16.20	NW	15.48	NW	18.00	NW	16.92	NW	12.24	N	12.60	N	13.32	N	14.04	NW	14.40
2008	N	12.60	E	15.84	NW	17.64	NW	17.64	NW	16.56	NW	16.56	NW	17.28	NW	18.00	NW	12.96	N	16.20	N	15.12	N	16.56	NW	16.20
2009	NW	16.56	NW	12.96	N	16.92	NW	16.92	NW	16.20	NW	12.96	NW	19.08	NW	15.84	NW	14.04	NW	11.52	NW	15.84	E	18.00	NW	15.48
2010	N	17.64	SW	19.80	SW	15.12	NW	14.76	NW	16.92	NW	16.56	NW	16.20	NW	13.68	NW	14.04	NW	14.04	NW	15.84	E	18.72	NW	16.20
2011	E	15.48	N	16.20	E	14.04	NW	14.04	NW	13.32	NW	17.28	NW	20.88	NW	15.84	NW	13.68	NW	14.76	S	14.76	N	12.60	NW	15.12
2012	N	11.52	S	14.40	N	12.60	-	-	-	-	-	-	N	18.72	N	16.20	N	11.88	-	12.96	-	15.48	-	11.52	-	-
2013	W	16.20	N	17.28	SW	17.28	NW	16.92	N	18.00	N	16.56	N	13.32	N	14.40	N	12.60	N	12.60	N	14.40	E	15.12	N	15.48
2014	N	18.36	N	18.72	N	16.56	NW	13.68	N	17.64	N	14.76	N	16.92	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Verifica-se que o rumo mensal dos ventos entre 2004 e 2011, no período de Verão (Abril a Setembro) foi sempre de noroeste. No período invernal (Outubro a Março) variou significativamente verificando-se maioritariamente ventos predominantes de norte e noroeste, e com menos expressão rumos de sul, sudoeste, oeste, este e sudeste. Em 2012 e 2014 existem dados em falta em determinados meses. No entanto, entre 2012 e 2014, nos meses em que existe informação, verifica-se que a predominância dos ventos é de norte, independentemente da época do ano.

Relativamente à velocidade, constata-se que é mais elevada maioritariamente nos meses em que o vento se encontra de norte e noroeste, associando-se assim às nortadas, seguindo-se os rumos provenientes de sul, sudoeste e oeste, associados normalmente a tempestades que ocorrem predominantemente no Inverno. Por último encontram-se os rumos provenientes de este e sudeste que além de ocorrerem em menor frequência ao longo do ano, também apresentam velocidades mais baixas (Tabela II. 3).

6. CARACTERÍSTICAS GERAIS DA BACIA HIDROGRÁFICA DA RIBEIRA DE MOINHOS

Como já foi referido anteriormente, a bacia hidrográfica da Ribeira de Moinhos está inserida numa com uma área de aproximadamente 32 km². Apresenta uma forma alongada e sensivelmente perpendicular à linha de costa. O seu comprimento máximo é de aproximadamente 14 km e a sua largura máxima é de 4 km. As linhas de água que compõem este ambiente apresentam um padrão de drenagem detrítico com direcção E-W, drenando para o mar (Figura II. 10).

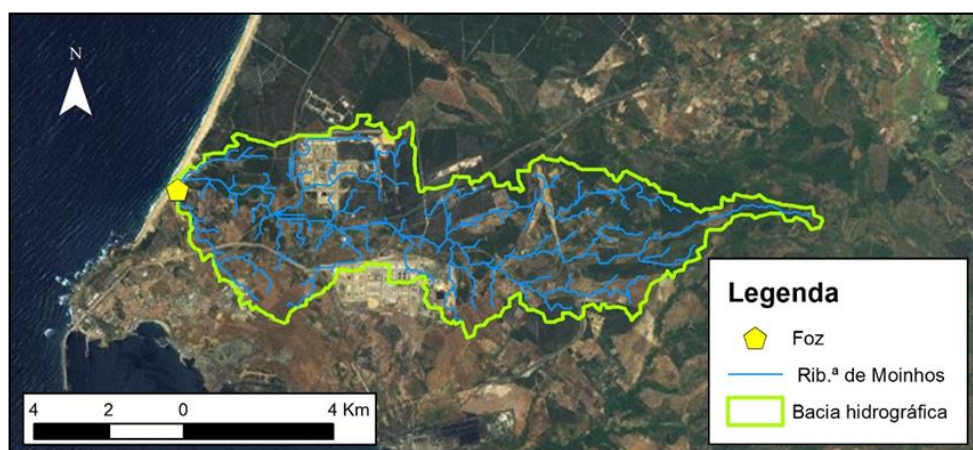


Figura II. 10 – Delimitação da bacia hidrográfica com a rede de drenagem dendrítica (fonte: ArcGIS).

A região junto à foz da Ribeira de Moinhos encontra-se abrangida pela Rede Natura 2000 (PTCON0034 do sítio Comporta-Galé) no âmbito da aplicação da Directiva nº 92/43/CEE (Directiva Habitats), tendo sido também proposta no decorrer do ano de 2014 a sítio RAMSAR (Figura II. 11).

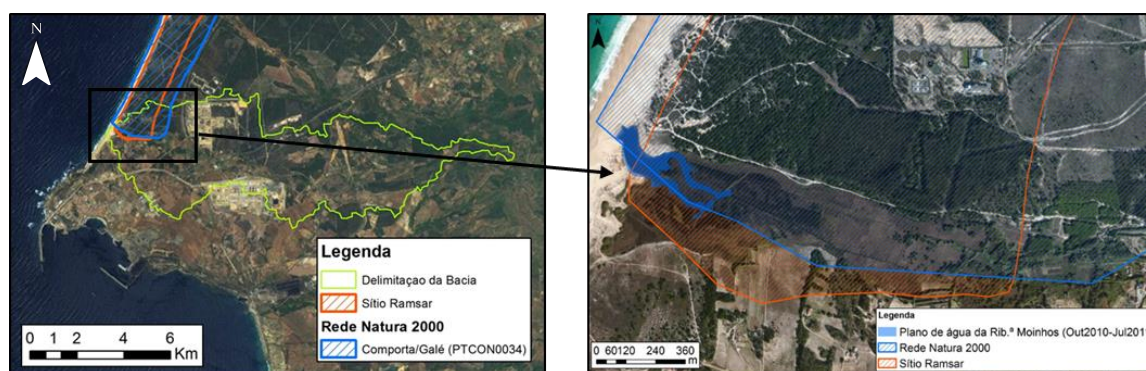


Figura II. 11 - Delimitação da rede Natura 2000 e sítio RAMSAR (fonte: ArcGIS).

Pelas suas características, está ainda sujeita a algumas restrições de utilidade pública, como é o caso da Reserva Agrícola Nacional (RAN) e da Reserva Ecológica Nacional (REN). A delimitação das áreas afectas ao domínio público hídrico encontra-se no PDM (Silva *et al.*, 2009).

Na bacia hidrográfica estão instaladas inúmeras indústrias, entre as quais se refere uma refinaria (antiga Petrogal, actual Refinaria de Sines - Galp) e indústrias da petroquímica (Figura II. 12), que se inserem numa zona destinada especialmente para estas actividades - Zils (zona industrial e logística de Sines). Esta funciona como uma plataforma industrial com mais de 2000 ha, onde as actividades predominantes são a extracção de matérias-primas (sector primário) para a partir destas produzir outros produtos (sector secundário).

A refinaria de Sines (Galp), além de ser considerada a maior refinaria do país, encontra-se entre as três maiores refinarias existentes na Península Ibérica. Tal como o nome indica, a sua actividade principal é a refinação do petróleo. Este é adquirido em bruto, sendo transformado posteriormente em produtos refinados. Os produtos finais são depois distribuídos nacionalmente e internacionalmente. Produzem-se essencialmente gasóleos, gasolinas, GPL (gás de petróleo liquefeito), fuelóleo, *jet fuel* (combustível para aviões), nafta (usada para a indústria petroquímica), betume e enxofre.

A Repsol Polímeros actua no complexo petroquímico de Sines e é uma das maiores exportadoras do país. Corresponde a uma empresa que lidera no que diz respeito a produtos petroquímicos, produzindo etileno, propileno, benzeno e butadieno, entre outros.

Para além destas empresas, existem outras de menor dimensão como a Carbogal, Recipneu e Metalsines. A Carbogal tem como principal actividade a produção de borracha para pneus e indústria, e produção de pigmentos para polímeros, tinteiros e sector automóvel. A Metalsines fabrica essencialmente vagões para transporte e indústrias. A Recipneu produz granulado criogénico de borracha para pavimentos.

Hoje em dia todas estas empresas estão dotadas de técnicos ligados ao meio ambiente, que realizam um controlo mais exaustivo relativamente às emissões que provêm destas actividades industriais. Este controlo é realizado porque a Lei assim o exige, mas também porque começa a existir uma maior preocupação ambiental na sociedade moderna, promovendo uma entrada mais diminuta de poluentes nos sistemas naturais. Algumas destas empresas são providas de estações de tratamento de águas residuais (ETAR), que permitem realizar um pré-tratamento dos efluentes industriais, que posteriormente são enviados para a ETAR da Ribeira de Moinhos. Esta recebe não só águas residuais industriais provenientes das indústrias como também águas urbanas das cidades de Santo André, Sines e Santiago do Cacém, lixiviados de aterros de resíduos sólidos urbanos e águas residuais de fossas sépticas. A ETAR da Ribeira de Moinhos realiza então o tratamento destes efluentes, que são depois conduzidos directamente para o oceano através de um emissário submarino com cerca de 2.5 km.



Figura II. 12 – Localização das maiores empresas da zona industrial e ETAR da Ribeira de Moinhos (fonte: ArcGIS).

Para além da actividade industrial, a bacia hidrográfica da Ribeira de Moinhos comporta também actividade agrícola, que pode contribuir de certa forma para a poluição das águas e dos sedimentos, através do uso excessivo de fertilizantes e pesticidas.

Recorreu-se ao programa *Corine Land Cover* (CLC, 2006), que fornece cartografia de ocupação de solo, para se projectar e delimitar a ocupação do solo dentro da bacia hidrográfica da Ribeira de Moinhos. O solo é dividido em várias classes de ocupação e utilização (Figura II. 13).

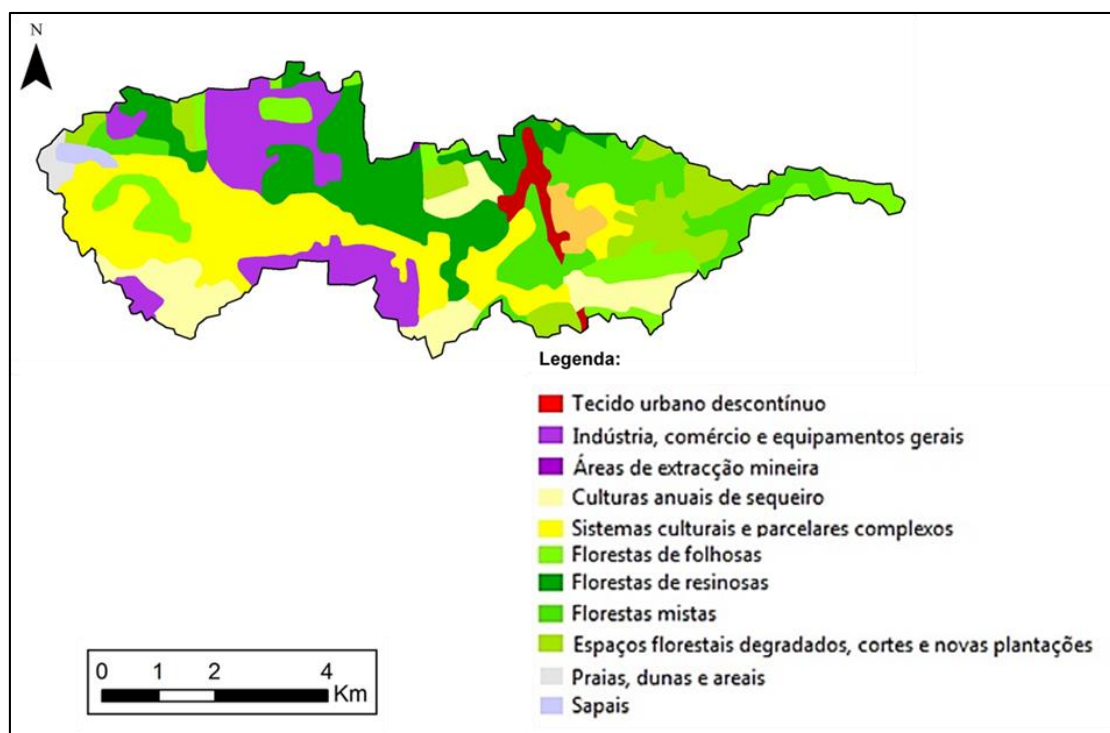


Figura II. 13 – Mapa de ocupação de solo para a bacia hidrográfica da Ribeira de Moinhos (fonte: CLC, 2006).

A Tabela II. 4 apresenta as áreas ocupadas por todas as classes de ocupação do solo, bem como as respectivas percentagens.

Tabela II. 4 – Ocupação das diferentes classes de uso do solo na bacia hidrográfica da Ribeira de Moinhos em 2006 (fonte: Programa *Corine Land Cover*, 2006).

Classe de uso de solo	Área (km ²)	Ocupação na bacia hidrográfica (%)
Sistemas culturais e parcelares complexos	8.32	26
Florestas de resinosas	5.38	17
Indústria, comércio e equipamentos gerais	4.29	13
Florestas mistas	3.94	12
Culturas anuais de sequeiro	3.21	10
Florestas de folhosas	2.74	9
Espaços florestais degradados, cortes e novas plantações	2.82	9
Redes viárias e ferroviárias e espaços associados	0.68	2
Praias, dunas e areais	0.26	1
Sapais	0.25	1
Áreas de extracção mineira	0.01	0
Total	31.91	100

A Figura II. 14 representa numa simplificação da Tabela II. 4, em que se consideraram as classes de uso do solo fornecidos pelo programa *Corine* (2006), resumidas em quatro classes principais de ocupação: florestal, agrícola, urbana e industrial e litoral.

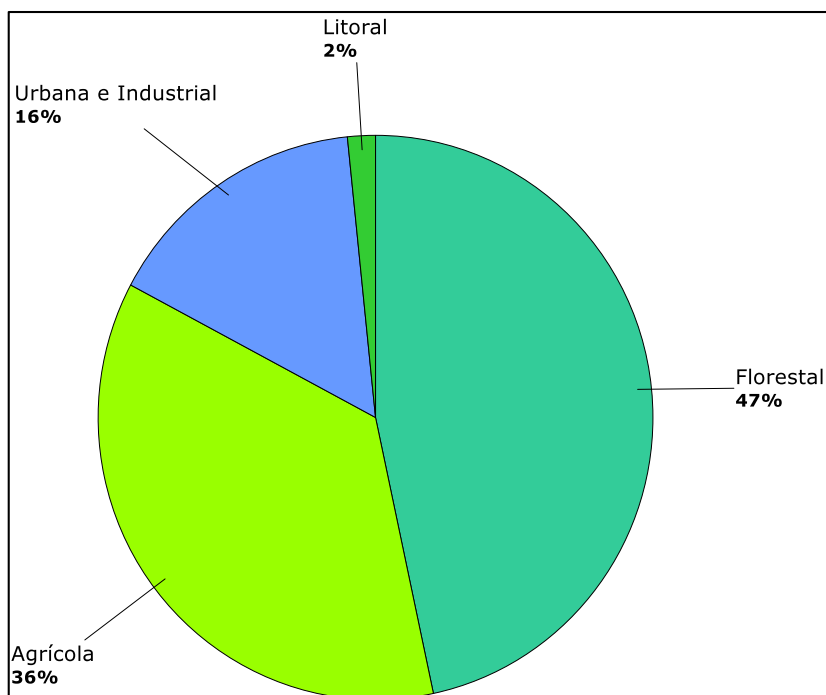


Figura II. 14 – Principais tipos de ocupação do solo na bacia hidrográfica da Ribeira de Moinhos em 2006.

A maioria do território é ocupada por floresta (47%), seguindo-se as áreas agrícolas (36%). As áreas com menor ocupação são as áreas urbanas e industriais (16%) e litorais (2%). Constata-se assim que a agricultura pode ter alguma responsabilidade na

introdução de poluentes para a bacia hidrográfica de forma difusa, provocando a contaminação das águas e dos sedimentos. Apesar da menor percentagem em área destinada à actividade industrial, esta provavelmente é a que mais contribui para a contaminação da região de forma pontual e difusa.

Ao comparar a cartografia do programa *Corine Land Cover* de 2006 com o mesmo mas de 1990, verifica-se que neste período de 16 anos não ocorreram modificações significativas (Tabela II. 5).

Tabela II. 5 – Ocupação do solo na bacia hidrográfica da Ribeira de Moinhos em 1990 e 2006.

Classe de uso de solo	Corine 1990	Corine 2006
	Área (km²)	Área (km²)
Região Florestada	15.52	14.89
Região Agrícola	11.38	11.53
Região Urbanizada e Industrializada	4.37	4.98
Região Litoral	0.65	0.52

CAPÍTULO III – METODOLOGIA

De forma a conseguir concretizar os objectivos propostos neste trabalho, foram efectuadas quatro campanhas de campo e trabalho em laboratório.

Os trabalhos de campo consistiram na medição de parâmetros físico-químicos do hidrossoma e na recolha de sedimentos superficiais (fora de água) e de fundo (dentro de água) em vários locais da Ribeira de Moinhos e respectiva bacia hidrográfica, bem como realização de perfis topográficos na praia adjacente à Ribeira.

1. TRABALHO DE CAMPO

Os trabalhos de campo iniciaram-se em Março de 2014 e terminaram em Outubro do mesmo ano. Na Tabela III. 1 encontra-se a compilação dos dados referente às quatro campanhas de campo realizadas, os procedimentos efectuados, as amostras recolhidas e a respectiva designação.

Tabela III. 1 –Compilação dos dados referentes às campanhas de campo efectuadas.

Trabalhos de Campo	Campanhas de Campo	Data	Procedimentos realizados	Acesso	Rede de Amostragem
	1ª Campanha de Campo	21 de Março de 2014	Medição de parâmetros físico-químicos da água à superfície (<i>in situ</i>)	A pé	RM1, RM2, RM3, RM5, RM7, RM7A, RM8, RM10, RM11
			Recolha de sedimentos		RM1, RM2, RM3, RM4, RM5, RM6, RM7, RM8, RM9, RM10, RM11, RM12, RMPlio1
	2ª Campanha de Campo	22 de Abril de 2014	Recolha de água de efluentes pluviais		P1 a P8
			Recolha de água da Ribeira		RM1A
			Recolha de sedimentos		RMPlioQuat
	3ª Campanha de Campo	7 de Julho de 2014	Medição de parâmetros físico-químicos da coluna de água (<i>in situ</i>)		RM2A, RM13, RM14, RM15, RM16, RM17
			Recolha de sedimentos		RM2A, RM13, RM14, RM15, RM16, RM17, RMBarreira
	4ª Campanha de Campo	16 de Outubro de 2014	Medição de parâmetros físico-químicos da coluna de água (<i>in situ</i>)	Barco	RM1B, RM13A, RM14A, RM16A, RM17A, RM18, RM19, RM20, RM21, RM22, RM23, RM24, RM25, RM26
			Recolha de sedimentos		RM18, RM19, RM20, RM21, RM22, RM23, RM24, RM25, P1FP, P1B1, P1B2, P1D, P2FP, P2B, P3FP, P3B, P3B1, P3D

1.1. SEDIMENTOS

Estabeleceu-se uma rede de amostragem com 39 estações na Ribeira de Moinhos e respectiva bacia hidrográfica, sendo em 29 recolhidos sedimentos superficiais (fora de água) e de fundo (dentro de água), e nas restantes 10 recolhidos sedimentos ao longo dos três perfis realizados na praia adjacente à Ribeira (Figura III. 1). Delimitou-se também o plano de água (Figura III. 2).

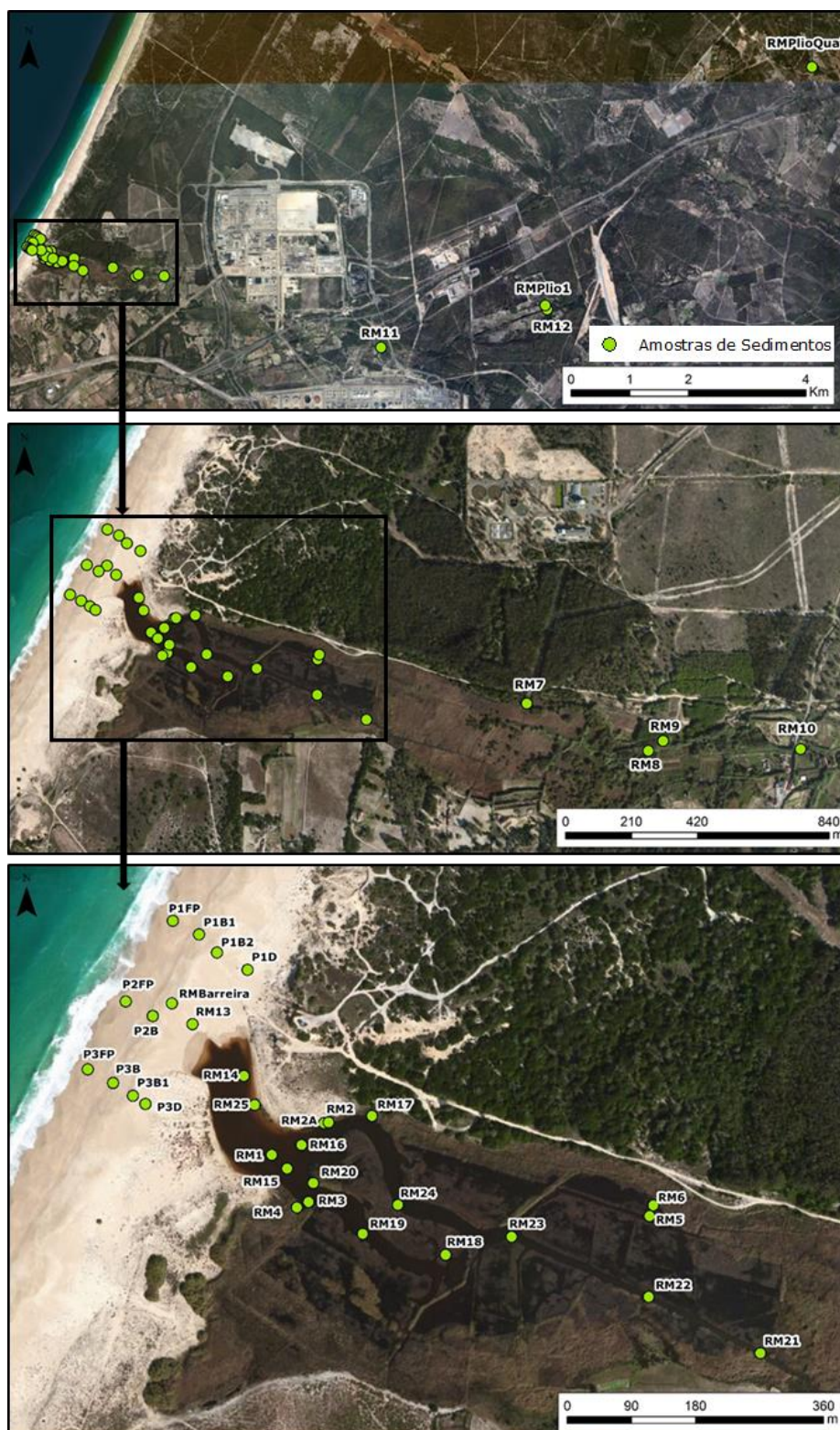


Figura III. 1 – Rede de amostragem e sedimentos (fonte: ArcGIS).

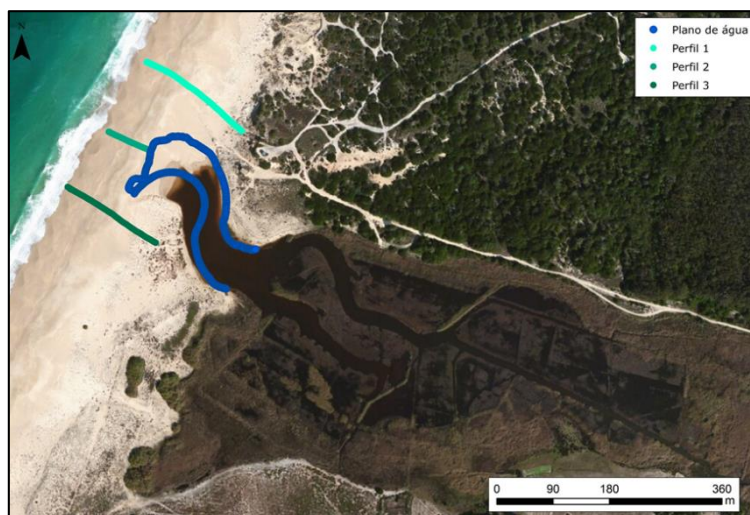


Figura III. 2 – Perfis realizados na praia adjacente à Ribeira de Moinhos e a delimitação do plano de água na 4ª campanha de campo (16/10/2014) (fonte: ArcGIS).

Todas as estações de recolha de sedimentos superficiais e de fundo foram devidamente georreferenciadas com recurso a um GPS manual. As coordenadas das estações de recolha ao longo dos 3 perfis de praia foram obtidas recorrendo a um DGPS - *Leica Viva Netrover* (Tabela III. 2). O levantamento dos perfis de praia e do plano de água foram efectuados recorrendo ao mesmo dispositivo, e as respectivas coordenadas encontram-se na Tabela B.1 e Tabela B.2 em anexo.

Tabela III. 2 – Coordenadas GPS (WGS84) das estações de recolha de sedimentos e coordenadas DGPS (ETRS89) das amostras de sedimento retiradas nos perfis de praia.

Sedimentos							
Ribeira de Moinhos				Estações	Fuso	X	Y
Estações	Fuso	X	Y	RM20	29s	512363	4203726
RM1	29s	512317	4203757	RM21	29s	512859	4203539
RM2	29s	512375	4203792	RM22	29s	512735	4203601
RM2A	29s	512380	4203793	RM23	29s	512583	4203667
RM3	29s	512358	4203705	RM24	29s	512457	4203702
RM4	29s	512345	4203699	RM25	29s	512298	4203812
RM5	29s	512736	4203690	RMPlío1	29s	519071	4203085
RM6	29s	512740	4203702	RMPlíoQuat	29s	522644	4206289
RM7	29s	513262	4203580	RMBarreira	29s	512206	4203924
RM8	29s	513568	4203462	Amostras dos perfis de praia			
RM9	29s	513605	4203487	Estações		X	Y
RM10	29s	513951	4203467	P1FP		-63946.7	-186759
RM11	29s	516866	4202516	P1B1		-63917.1	-186774
RM12	29s	519097	4203031	P1B2		-63895.2	-186789
RM13	29s	512229	4203901	P1D		-63862.8	-186813
RM14	29s	512286	4203844	P2FP		-63997.9	-186846
RM15	29s	512334	4203742	P2B		-63968.1	-186860
RM16	29s	512350	4203768	P3FP		-64039.7	-186919
RM17	29s	512428	4203800	P3B		-64011.2	-186936
RM18	29s	512510	4203647	P3B1		-63992	-186949
RM19	29s	512418	4203670	P3D		-63977.7	-186958

Estas amostras foram recolhidas recorrendo a uma pá quando se tratava de sedimentos superficiais, e a uma draga de *van Veen* para sedimentos de fundo. Após a recolha, foram colocados em sacos de plástico, devidamente referenciados e fechados, para posterior tratamento em laboratório. Na Tabela III. 3 encontram-se descritos os ambientes onde foram recolhidos os sedimentos.

Tabela III. 3 – Ambientes onde foram efectuadas as recolhas de sedimentos.

Ambiente	Amostras
Leito da Ribeira	RM3, RM8, RM10, RM11, RM17, RM18, RM19, RM20, RM21, RM22 RM23 e RM24
Planície Aluvial	RM4, RM5, RM6, RM7 e RM9
Barreira	RM1, RM2, RM2A RM13, RM14, RM15, RM16, RM25, RMBarreira, P1FP, P1B1, P1B2, P1D, P2FP, P2B, P3FP, P3B, P3B1 e P3D
Substrato	RM12, RMPlio1 e RMPlioQuat

1.2. HIDROSSOMA

Relativamente às águas, estabeleceu-se uma rede de amostragem com 29 estações para medição de parâmetros físico-químicos, algumas coincidentes com a rede estabelecida para recolha de sedimentos (Figura III. 3). Estabeleceram-se 8 estações para recolha de águas pluviais colectadas das empresas existentes nas imediações da Ribeira de Moinhos.



Figura III. 3 – Rede de amostragem das águas (fonte: ArcGIS).

Todas as estações foram devidamente georreferenciadas com recurso a GPS manual (Tabela III. 4).

Tabela III. 4 - Coordenadas GPS (WGS84) das estações referentes à medição dos parâmetros físico-químicos e recolha das águas.

Águas							
Ribeira de Moinhos				Estações	Fuso	X	Y
Estações	Fuso	X	Y	RM17/17A	29s	512428	4203800
RM1	29s	512317	4203757	RM18	29s	512510	4203647
RM1A	29s	512296	4203822	RM17A	29s	512428	4203800
RM1B	29s	512311	4203763	RM19	29s	512418	4203670
RM2	29s	512375	4203792	RM20	29s	512363	4203726
RM2A	29s	512380	4203793	RM21	29s	512859	4203539
RM3	29s	512358	4203705	RM22	29s	512735	4203601
RM5	29s	512736	4203690	RM23	29s	512583	4203667
RM7	29s	513262	4203580	RM24	29s	512457	4203702
RM7A	29s	513295	4203612	RM25	29s	512298	4203812
RM8	29s	513568	4203462	RM26	29s	512206	4203907
RM10	29s	513951	4203467	Efluentes			
RM11	29s	516866	4202516	P1	29S	517972	4201902
RM13/13A	29s	512229	4203901	P2	29s	517941	4201917
RM14/14A	29s	512286	4203844	P3/P4	29s	517916	4201921
RM15	29s	512334	4203742	P5	29s	516402	4203549
RM16	29s	512350	4203768	P6	29s	515072	4202967
RM16A	29s	512372	4203760	P7/P8	29s	515436	4202741

Na medição dos parâmetros físico-químicos *in situ*, recorreu-se a três equipamentos:

- Condutímetro WTW Cond 197i, com uma sonda WTW Tetracon 325 para a 1ª e 3ª campanha e Condutímetro Konduktometer WTW LF 191, com a mesma sonda para a 4ª campanha para medição da temperatura (°C), da salinidade (‰) e da condutividade eléctrica (mS/cm);
- Oxímetro WTW Oxi 197i, com uma sonda WTW Cellox 325 para a superfície e WTW Oxical - SL para profundidade para medição do oxigénio dissolvido (mg/L) e % saturação;
- WTW pH 197i com uma sonda WTW Plus pH electrocode Sentix 41 para medição de pH e Eh (mV).

Na primeira campanha de campo os parâmetros físico-químicos da água da Ribeira de Moinhos foram medidos em 10 estações, à superfície, dispersas pela bacia hidrográfica. A água foi recolhida num copo e mediram-se os parâmetros: pH, potencial *redox* (Eh), temperatura, salinidade, condutividade eléctrica, oxigénio dissolvido e saturação do oxigénio, registando-se os seus resultados.

Na segunda campanha foram estabelecidas as estações P1 a P8, que correspondem a locais de descarga de águas de efluentes pluviais colectadas das empresas,

nomeadamente da Refinaria de Sines – Galp, Carbogal, Eurosines e Repsol. Os locais P1 e P3 estavam secos. Nos restantes foram recolhidas águas em frascos de plástico. Em RM1A foi recolhida água para medição da salinidade em laboratório. As imagens dos locais de recolha destas águas encontram-se na Figura B.1 à Figura B.3 em anexo. Estas águas foram trazidas para posterior tratamento em laboratório.

Na terceira campanha os parâmetros físico-químicos foram medidos em 6 estações, à superfície e em profundidade. O pH foi medido directamente na coluna de água até 0.90m e na água de fundo, após colheita desta com uma garrafa tipo *van Dorn*. Nesta campanha não se mediu o potencial *redox* (Eh). Procedeu-se ainda à medição da penetração da luz recorrendo ao Disco de *Secchi*.

Na quarta e última campanha os parâmetros físico-químicos foram medidos em 13 estações à superfície e ao longo da coluna de água. Não se efectuaram medições relativamente ao potencial *redox*, e o pH foi medido apenas nos primeiros 0.50 m, devido à avaria da garrafa de colheita.

2. TRABALHO DE LABORATÓRIO

Os trabalhos laboratoriais foram realizados maioritariamente no Departamento de Geologia da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, mais concretamente nos Laboratórios de Processos Costeiros (ProCost e ProSond - Sedimentos) e no laboratório de Análise Química por Via Húmida – Águas.

2.1. SEDIMENTOS

As amostras foram colocadas em sacos devidamente referenciados e subdivididas para realização de diversas técnicas laboratoriais. As amostras de mais grosseiras foram secas na estufa a 60°C, e outras, de textura fina, foram congeladas e liofilizadas (Tabela III. 5).

Tabela III. 5 – Tratamento das amostras de sedimento.

Amostras secas na estufa			Amostras Liofilizadas		
RM1	RMBarreira	P1B2	RM2A	RM9	RM20
RM2	RM13	P1D	RM3	RM11	RM21
RM4	RM14	P2FP	RM5	RM17	RM22
RM8	RM15	P2B	RM6	RM18	RM23
RM10	RM16	P3FP	RM7	RM19	RM24
RM12	RM25	P3B			
RMplio1	P1FP	P3B1			
RMplioQuat	P1B1	P3D			

2.1.1. DETERMINAÇÃO DO PH

O pH do sedimento foi medido recorrendo a uma sonda de marca Consorte a 861, com eléctrodo sp 10T Dec 12. Este foi incorporado directamente no sedimento húmido até estabilização dos valores.

Os sedimentos foram posteriormente classificados de acordo com a escala de Pratalongo (*in* Costa, 1991) (Tabela III. 6).

Tabela III. 6 – Escala de Pratalongo de classificação de solos em função do pH (*in* Costa, 1991).

Classificação	pH
Hiperácido	≤ 4.5
Ácido	4.6 – 5.5
Subácido	5.6 – 6.5
Neutro	6.6 – 7.5
Subalcalino	7.6 – 8.5
Alcalino	8.6 – 9.5
Hiperalcalino	≥ 9.5

2.1.2. ANÁLISE TEXTURAL

Para a caracterização da textura dos sedimentos determinou-se a percentagem de material grosseiro ($> 63\mu\text{m}$) e fino ($< 63\mu\text{m}$). A separação da fracção grosseira e fina foi efectuada por via húmida em cerca de 100g de amostra recorrendo a um crivo de malha 4 ϕ ($63\mu\text{m}$ na escala *Udden-Wentworth*). A fracção grosseira foi seca estufa a 60°C e a fracção fina decantou e secou em banho de areia. Os sedimentos foram classificados texturalmente de acordo com Flemming (2000), com base na percentagem de material superior a $63\mu\text{m}$ (Tabela III. 7).

Tabela III. 7 – Classificação textural dos sedimentos (Flemming, 2000).

%Fracção $> 63\mu\text{m}$	Classificação textural
0 - 5	Vasa
5 - 25	Vasa pouco arenosa
25 - 50	Vasa arenosa
50 - 75	Areia vasosa
75 - 95	Areia pouco vasosa
95 - 100	Areia

2.1.3. GRANULOMETRIA DA FRACÇÃO SUPERIOR A 63 μm

Com a fracção grosseira obtida do procedimento anterior realizou-se a granulometria por peneiração. As amostras foram crivadas durante 15 minutos num agitador mecânico, usando crivos com intervalos de 0.5 ϕ . Obtiveram-se os parâmetros estatísticos de distribuição granulométrica através do método gráfico de Folk e Ward (1975), tendo-se utilizado o programa GRAN GRAF (Carvalho, 1998). A classificação estatística foi efectuada de acordo com Friedman e Sanders (1978) e para a assimetria e curtose usou-se a classificação segundo Folk e Ward (1957) (Tabela III. 8).

Tabela III. 8 – Classificação granulométrica da fracção superior a 63 μm com base nos parâmetros estatísticos.

Diâmetro Médio (M_z) (Wentworth, 1922, in Friedman e Sanders, 1978)		Desvio Padrão (σ_1) (Friedman, 1962, in Friedman e Sanders, 1978)	
-1 ϕ - 0 ϕ	Muito grosseiro	<0.35 ϕ	Muito bem calibrado
		0.35 ϕ - 0.50 ϕ	Bem calibrado
0 ϕ - 1 ϕ	Grosseiro	0.50 ϕ - 0.80 ϕ	Moderadamente bem calibrado
		0.80 ϕ - 1.40 ϕ	Moderadamente calibrado
1 ϕ - 2 ϕ	Médio	1.40 ϕ - 2.00 ϕ	Mal calibrado
2 ϕ - 3 ϕ	Fino	2.00 ϕ - 2.60 ϕ	Muito mal Calibrado
3 ϕ - 4 ϕ	Muito fino	> 2.60 ϕ	Extremamente mal calibrado
Assimetria Gráfica (Sk_1) (Folk e Ward, 1957)		Curtose Gráfica (K_g) (Folk e Ward, 1957)	
-1 a -0.3	Muito negativa	<0.67	Muito platicúrtica
-0.3 a -0.1	Negativa	0.67 - 0.90	Platicúrtica
-0.1 a +0.1	Aproximadamente simétrica	0.90 - 1.11	Mesocúrtica
+0.1 a +0.3	Positiva	1.11 - 1.50	Leptocúrtica
+0.3 a +1	Muito positiva	1.50 - 3.00	Muito leptocúrtica
		> 3.00	Extremamente leptocúrtica

2.1.4. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CARBONATO DE CÁLCIO

O teor em carbonato de cálcio foi determinado por calcimetria pelo método gasométrico, utilizando um calcímetro - EIJKELKAMP. Para a concretização deste método foi necessário realizar um teste preliminar de forma a avaliar a massa de amostra a utilizar na análise. Desta forma, colocou-se aproximadamente 1 g de sedimento com 1 ml de ácido clorídrico (4 mol/L) para se observar a intensidade e o tempo da reacção. Nas amostras em que não ocorreu reacção, assumiu-se que o teor em carbonato de cálcio é nulo. O teor de CaCO_3 foi determinado através da quantificação do volume de CO_2 libertado pela amostra por reacção com o ácido clorídrico. Os sedimentos foram classificados de acordo com Baize (1988) (Tabela III. 9).

Tabela III. 9 – Classificação dos sedimentos com base no teor de carbonato de cálcio adaptada Baize (1988).

%CaCO ₃	Classificação
0	Nada carbonatado
0 - 5	Muito pouco carbonatado
5 - 15	Pouco carbonatado
15 - 40	Carbonatado
>40	Muito carbonatado

2.1.5. DETERMINAÇÃO DO TEOR E TIPOLOGIA DA MATÉRIA ORGÂNICA

O conteúdo em matéria orgânica foi determinado através do método descrito por Kristensen (1990), que permite o cálculo da matéria orgânica total e distinguir a sua tipologia. O ensaio é composto por duas fases distintas, sendo que a primeira (PI) consiste na queima da matéria orgânica lábil (M.O. lábil), a uma temperatura de 280°C e a segunda (PII) na queima da matéria orgânica refractária (M.O. refractária) a 520°C, sendo que a soma das duas resulta no teor em matéria orgânica total.

Pesou-se aproximadamente 0.500 g de sedimento seco na estufa a 105°C durante 12h, colocando posteriormente as amostras (triplicados) durante 6 horas na mufla (*LENTON – Thermal Designs*), pesando-se sempre entre procedimentos, determinando os teores por diferença ponderal. A determinação da percentagem das duas fracções (lábil e refractária) permite calcular um índice (Rp) que é definido segundo:

$$Rp = \frac{PII}{(PI + PII)}$$

Onde Rp é a fracção da matéria orgânica queimada no intervalo de temperatura mais elevado, relativamente à matéria orgânica total.

O índice Rp fornece informações sobre a composição global da matéria orgânica, como por exemplo, as proporções existentes dos vários compostos nomeadamente dos carboidratos, linhite, proteínas e substâncias húmicas (Kristensen, 1990). Indica o grau de degradabilidade de M.O. presente no sedimento. Este autor definiu intervalos para estes valores de Rp como se encontra na Tabela III. 10.

Tabela III. 10 – Intervalos de índice Rp propostos por Kristensen (1990) e Kristensen (1994).

Autor	Valores de Rp	Características da matéria orgânica
Kristensen (1990)	0.2 - 0.3	Materiais de plantas ricas em carboidratos (celulose) e lípidos
	0.4 - 0.7	Concentrações mais elevadas de linhite, proteínas (animais e plantas) e compostos húmicos
Kristensen (1994)	≈ 0.2	Materiais de plantas ricas em carboidratos (celulose)
	0.5 - 0.6	Matéria Orgânica rica em proteínas, compostos húmicos refractários

As amostras foram classificadas quanto ao teor de matéria orgânica total de acordo com Costa (1991) (Tabela III. 11). Como a classificação proposta por este autor, não contempla valores superiores a 30%, propôs-se uma nova classe para os sedimentos que excedem esse valor, e que habitualmente são classificados como turfas; além disso introduziu-se a classe de nível de matéria orgânica nulo.

Tabela III. 11 – Classificação dos sedimentos de acordo com o teor em Matéria Orgânica adaptado de Costa (1991).

% Matéria Orgânica		Nível de Matéria Orgânica
Textura Grosseira	Textura Média a Fina	
0	0	Nulo
0 - 0.5	<1	Muito Baixo
0.5 - 2	1 - 2	Baixo
2 - 3	2 - 5	Médio
3 - 5	5 - 7	Moderadamente Alto
5 - 10	7 - 15	Alto
10 - 20	15 - 30	Muito Alto
>30		Extremamente Alto

O controlo da qualidade dos resultados da matéria orgânica foi efectuado de acordo com a norma internacional de controlo de qualidade da FAO (*Food and Agriculture Organization of the United Nations*), adaptada ao presente estudo. De cada amostra foram analisados triplicados, tendo-se aceite apenas os ensaios com erro inferior a 20%. Este erro foi calculado na forma de percentagem da diferença relativa (PDR) entre pares de duplicados, de acordo com seguinte fórmula:

$$PDR (\%) = \frac{(x_a - x_b)}{(x_a + x_b)/2} * 100$$

Em que x_a e x_b representam os pares de duplicados.

Como o procedimento de determinação do teor de matéria orgânica consiste em duas etapas distintas, os valores com erros superiores a 20% para a M.O. lábil (1ª fase) são excluídos na segunda fase do ensaio (M.O. Refractária). Na Tabela B.3 e B.4 em anexo encontram-se os valores dos ensaios que foram contabilizados ou excluídos após o cálculo do erro.

Segundo o gráfico de controlo da qualidade dos duplicados proposto pela FAO, os replicados considerados aceitáveis são todos os que se encontram abaixo da linha que corresponde ao limite superior de aviso que se determina segundo a fórmula:

$$\bar{R} + 2DP$$

Quando o resultado de controlo se encontra acima do limite superior de aviso significa que existe algum erro associado. No entanto quando os resultados excedem o limite de controlo indica que os dados não têm significado estatístico, sendo rejeitados. O limite de controlo é determinado segundo a fórmula:

$$\bar{R} + 3DP$$

Em que \bar{R} é a diferença média entre duplicados e o DP é o desvio padrão, determinados tanto para a M.O. lábil como para a refractária.

Neste caso todos os replicados são aceitáveis porque se encontram abaixo do limite de aviso (Figura III. 4).

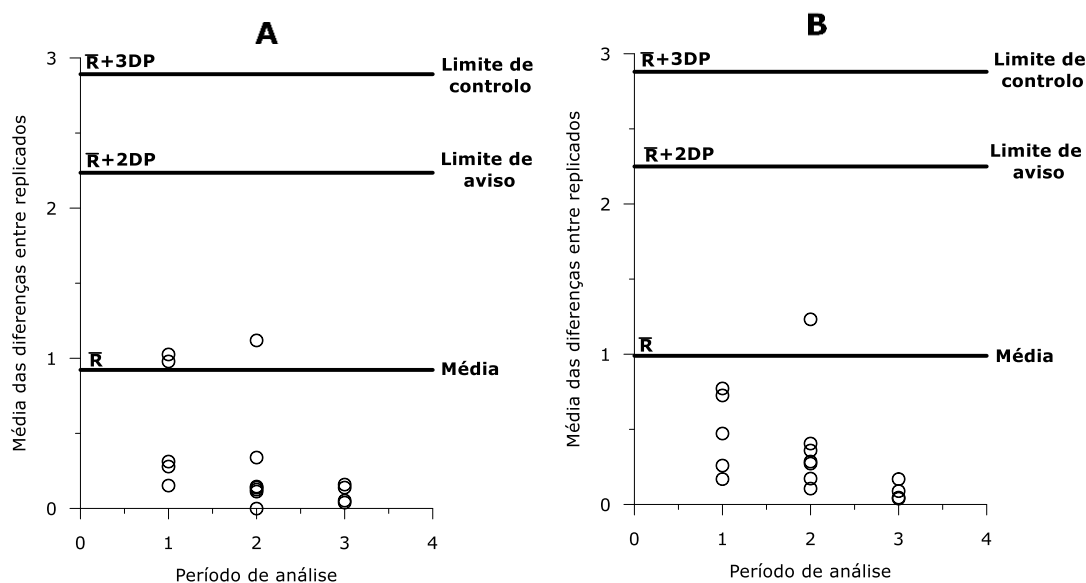


Figura III. 4 – Gráfico de controlo de qualidade entre duplicados. A – M.O. lábil; B- M.O. refractária.

2.1.6. DIFRACTOMETRIA DE RX

A análise mineralógica da fracção <63µm realizou-se em três amostras, que foram previamente moídas no almofariz e colocadas em água desionizada com 4/5 gotas de hexametáfosfato de sódio durante 24h. Recolheu-se com ajuda de uma pipeta uma pequena fracção de amostra bem homogeneizada, colocando-se numa lâmina delgada que secou à temperatura ambiente.

Para a análise recorreu-se ao difractómetro de *RX Philips analytical X-Ray B.V.* nas seguintes condições: controlador PW 3710 mpd/00 e gerador PW 1830, P, utilizando uma ampola de cobre como fonte de radiação (gerada com 40 kV e 30 mA). Os registos realizaram-se utilizando um varrimento contínuo com velocidade de cerca de 1° por minuto durante uma hora. Os resultados obtidos foram processados recorrendo ao *software DRX Identify Graphics Module, Version 1.0.13* e *DRX Main Module, Version 2.0.15, Copyright © 1998-1999 by Carlos M. N. Carvalho*. Para confirmação da identificação das fases minerais recorreu-se também às fichas "*Powder Diffraction File*" (PDF), publicadas pela "*Joint Committee on Powder Diffraction Standards - International Centre for Diffraction Data*" (JCPDS-ICDD).

A determinação dos minerais realizou-se com base na análise da amostra normal sem tratamento posterior (glicolado ou queimado) num único ensaio de difractometria para as três amostras com a amostra normal.

2.1.7. ANÁLISE GEOQUÍMICA ELEMENTAR

Para se proceder à análise geoquímica elementar dos sedimentos enviaram-se 11 amostras para o laboratório *Activation Laboratories - Actlabs* (Canadá) para proceder a análise geoquímica dos sedimentos. Foram analisados 57 elementos químicos, de acordo com o protocolo *4Litho*, dos quais se irão estudar alguns como: Si, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, Ti, P, Y, U, Sr, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Pb e Nb, por serem os que nos fornecem informação mais relevante para os objectivos propostos. Antes de se proceder ao envio destas amostras quarteou-se aproximadamente 10g de amostra total, e colocou-se na estufa a 60°C de forma a perder a humidade, passando-se de seguida a amostra por um crivo acrílico com malha de 2 mm. Da fracção inferior a 2 mm, retiraram-se cerca de 5 g que foram pulverizadas num moinho mecânico de ágata, com tempo de moagem variável de acordo com a granulometria do sedimento, de modo a obter um tamanho de grão inferior a 64µm.

2.1.8. DETERMINAÇÃO DO TEOR EM COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS

Realizou-se uma análise aos compostos orgânicos voláteis (COV'S) de algumas amostras de sedimento (RM3, RM5, RM6, RM7, RM9 e RM11). Este procedimento foi realizado pela Dra. Rita André da empresa *Higidius*, que opera no mercado nacional de solos contaminados. Esta análise consistiu numa avaliação preliminar de possíveis contaminações dos solos com hidrocarbonetos. Recorreu-se a um equipamento especializado - PID (fotoionizador portátil), com uma sonda que permite quantificar a presença destes compostos (Figura III. 5). Os sedimentos estiveram devidamente isolados com uma película transparente antes e durante a análise, para que não ocorressem perdas de compostos voláteis. De seguida a sonda foi colocada nos sedimentos húmidos e procedeu-se à medição destes compostos.



Figura III. 5 – Equipamento especializado – PID (fotoionizador portátil) usado na medição de compostos orgânicos voláteis.

2.1.9. COMPOSTOS ORGÂNICOS E METAIS

A amostra RM5, por apresentar uma percentagem de finos consideravelmente elevada, foi enviada para o laboratório *ALcontrol Laboratories* (Lisboa), onde se analisaram 200 componentes incluídos no protocolo *Soil²Control* para águas e solos contaminados ou possivelmente contaminados. Esta análise inclui PCB's, pesticidas, metais pesados e hidrocarbonetos. Algumas das principais classes analisadas correspondem a: Metais; Compostos Aromáticos Voláteis; Alquilbenzenos; Fenóis; Nitrofenóis; Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos; Compostos Organohalogenados Voláteis; Clorobenzenos; Clorofenóis; Policlorobifenilos; Pesticidas Clorados; Pesticidas Fosforados; Pesticidas Nitrogenados; Ftalatos; Hidrocarbonetos; Compostos Orgânicos Diversos e Amino compostos.

2.2. ÁGUAS DOS EFLUENTES PLUVIAIS

2.2.1. TOTAL DE CARBONO INORGÂNICO DISSOLVIDO (CO₂ DISSOLVIDO E ALCALINIDADE)

As águas dos efluentes pluviais e RM1A foram analisadas quanto ao total de carbono inorgânico dissolvido. Para tal, determinou-se o total CO₂ livre por titulação com uma solução de 1/44 mol/L de NaOH, até se atingir o pH de 8.3. Se o pH medido inicialmente na amostra for igual ou superior a 8.3, não é necessário realizar a análise porque a partir deste valor não existe CO₂ livre na água. Para a determinação da alcalinidade, titulou-se a amostra com uma solução de 0.05 mol/L de H₂SO₄, até o pH atingir 4.45. O modelo do potenciómetro que efectuou consecutivamente as medições de pH foi o *Eutech instruments* pH600.

2.2.2. ANÁLISES GEOQUÍMICAS AOS EFLUENTES

A amostra de água dos efluentes P8 foi enviada para o laboratório *ALcontrol Laboratories*, onde se analisaram 200 componentes incluídos no protocolo *Soil²Control* para águas e solos contaminados ou possivelmente contaminados. Foi escolhida a amostra P8, por esta ter revelado um valor de carbono inorgânico dissolvido extremamente elevado quando comparado com o das restantes amostras.

3. TRABALHO DE GABINETE

3.1. ANÁLISE MORFOLÓGICA DA FOZ DA RIBEIRA

Para estudar a evolução morfológica da foz da Ribeira de Moinhos recorreu-se a fotografias aéreas adquiridas à Direcção Geral do Território (DGT) (1967, 1987, 1995, escala 1:15 000), à Agência Portuguesa do Ambiente (APA) (2002, escala de 1/8 000) e a imagens do *Google Earth* de 2004 a 2014. As variações neste período temporal foram avaliadas por comparação visual.

CAPÍTULO IV – ANÁLISE DA RIBEIRA DE MOINHOS A MICROESCALA TEMPORAL

1. CARACTERÍSTICAS SEDIMENTOLÓGICAS DOS SEDIMENTOS

Os resultados de todas as análises laboratoriais realizadas aos sedimentos encontram-se em anexo (Tabela C.1).

1.1. SUBSTRATO

Os sedimentos relativos ao substrato foram recolhidos exclusivamente na formação areias com seixos da planície litoral (PQ) e são as amostras RM12, RMPlio1 e RMPlioQuat. A RM12 é uma areia e as outras são areias pouco vasosas (Figura IV. 1). A análise granulométrica da fracção superior a $63\mu\text{m}$ indica que tanto RM12 como RMPlio1 são areias grosseiras, moderadamente calibradas e moderadamente bem calibradas, com curvas de distribuição simétrica (Figura IV. 2). A RMPlioQuat é uma areia média, moderadamente bem calibrada com distribuição assimétrica positiva e mesocúrtica (Figura IV. 2).

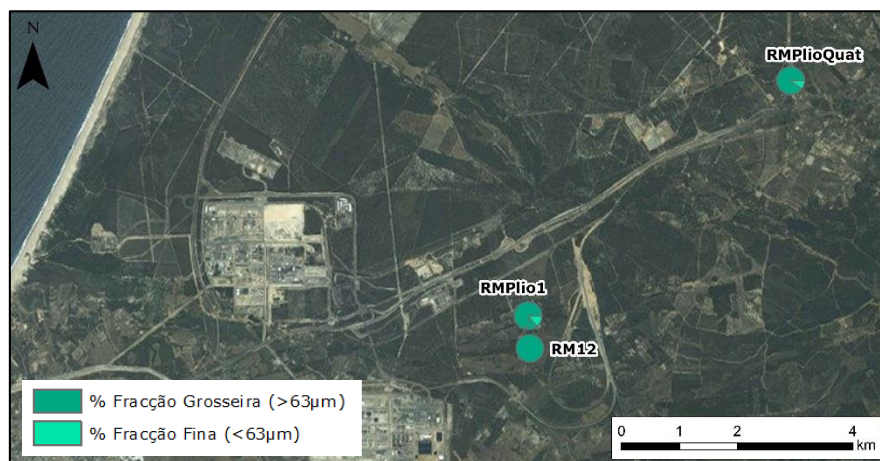


Figura IV. 1 – Percentagem de fracção fina e grossa nas amostras do substrato da bacia hidrográfica.

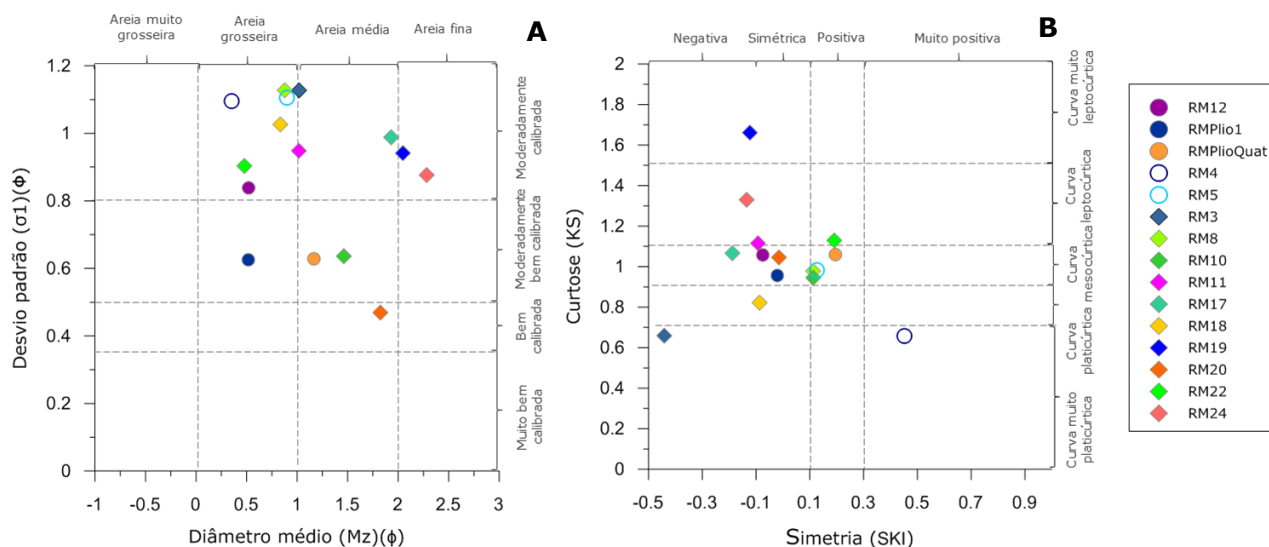


Figura IV. 2 – Parâmetros granulométricos das amostras do substrato da bacia hidrográfica (círculos), leito da Ribeira (Losangos) e planície aluvial da Ribeira e Moínho (círculos abertos). A - diâmetro médio Vs. desvio padrão; B - assimetria Vs. Curtose.

Verificou-se que estas amostras não contêm matéria orgânica nem CaCO_3 . Das amostras do substrato apenas na estação RM12 se mediu o pH, com 7.59, classificando-se como subalcalino.

1.2. CARACTERÍSTICAS SEDIMENTOLÓGICAS DOS SEDIMENTOS DO LEITO DA RIBEIRA DE MOINHOS E PLANÍCIE ALUVIAL

Os sedimentos recolhidos no leito da Ribeira (RM3, RM8, RM10, RM11, RM17, RM18, RM19, RM20, RM21, RM22, RM23 e RM24) e planície aluvial (RM4, RM5, RM6, RM7 e RM9) são bastante heterogéneos.

Os sedimentos variam entre areias (RM10), areias pouco vasosas (RM3, RM8, RM11, RM20), areias vasosas (RM5, RM17, RM18, RM22), vasas arenosas (RM19, RM24), vasas pouco arenosas (RM6, RM7, RM21, RM23) (

Figura IV. 3). As amostras RM7 e RM9 são essencialmente constituídas por fragmentos vegetais. Este facto aliado, no caso de RM9 à elevada fracção grosseira ($\%>63\mu\text{m}=62.75$), leva a designá-la de “turfa” grosseira; a RM7 contém fracção grosseira mais baixa, permitindo designá-la de “turfa” fina.

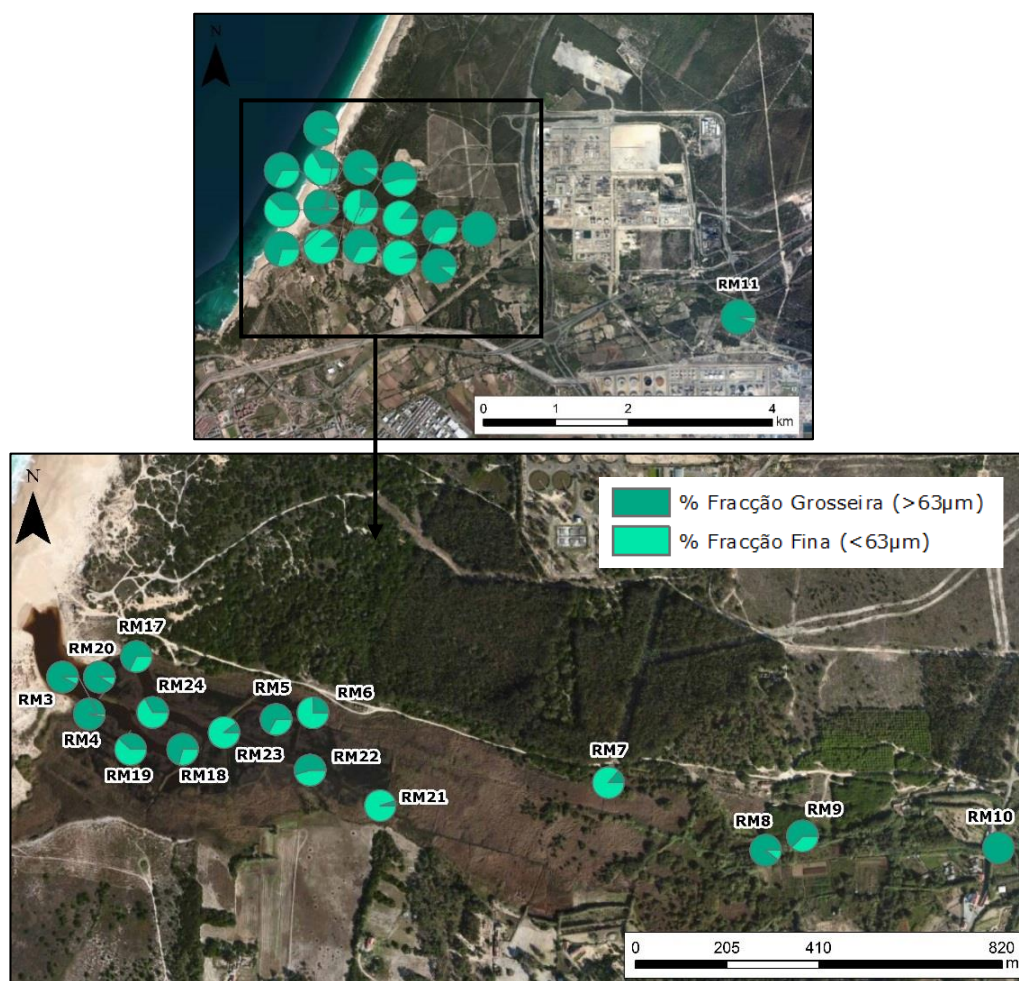


Figura IV. 3 – Percentagem de fracção fina e grosseira nas amostras do leito Ribeira de Moínhos e planície aluvial (fonte: ArcGIS).

A análise da fracção superior a 63 μ m mostra que os sedimentos retirados do leito da Ribeira adquirem uma textura média/fina, ao contrário dos sedimentos retirados da planície aluvial onde a textura é média/grosseira.

A fracção grosseira das amostras retiradas do leito da Ribeira, RM3, RM10, RM11, RM17 e RM20 são areias médias, com diâmetro médio (Mz) que varia entre 1.018 ϕ e 1.931 ϕ . São todas moderadamente calibradas (σ_1 entre 0.949 ϕ e 1.205 ϕ), à excepção da RM10 que é moderadamente bem calibrada ($\sigma_1=0.637\phi$) e da RM20 que é bem calibrada ($\sigma_1=0.470\phi$) (Figura IV. 2A). A fracção arenosa das amostras RM8, RM18, RM22 é grosseira (diâmetros médios entre 0.478 ϕ e 0.878 ϕ) e são moderadamente calibradas (σ_1 entre 0.904 ϕ e 1.128 ϕ). Por último, RM19 e RM24 são areias finas, com diâmetros médios de 2.047 ϕ e 2.282 ϕ e moderadamente calibradas ($\sigma_1= 0.942$ e 0.904). Relativamente à assimetria e curtose a amostra RM3 apresenta uma curva de distribuição com assimetria muito negativa e leptocúrtica (Figura IV. 2B). As amostras RM8, RM10 e RM22 exibem distribuição assimétrica positiva, diferindo na curtose, sendo RM8 e RM10 mesocúrticas e RM22 leptocúrtica. As curvas de distribuição de RM11, RM18 e RM20 são simétricas, sendo que RM11 é leptocúrtica, RM18 platicúrtica e RM20 mesocúrtica. As curvas de distribuição de RM17, RM19 e RM24 são assimétricas negativas, mas RM17 é mesocúrtica, RM19 muito leptocúrtica e RM24 leptocúrtica (Figura IV. 2B).

Relativamente aos sedimentos recolhidos na planície aluvial, têm fracções arenosas grosseiras moderadamente calibradas (σ_1 1.096 ϕ e 1.106 ϕ) (Figura IV. 2A). A curva de distribuição de RM4 apresenta assimetria muito positiva e muito platicúrtica e a de RM5 assimetria positiva e mesocúrtica (Figura IV. 2B).

Quanto ao teor de carbonato de cálcio (CaCO₃), verificou-se que nestas amostras do leito da Ribeira e planície aluvial é bastante variável (Figura IV. 4). As amostras RM4, RM5, RM6, RM7, RM8, RM9, RM10, RM11 apresentam teores inferiores a 5%, classificando-se como muito pouco carbonatadas. A amostra RM6 foi considerada muito pouco carbonatada apesar do valor ser ligeiramente superior a 5%. As amostras que se situam maioritariamente nos canais como RM3, RM17, RM18, RM20, RM22 e RM24 apresentam teores de 5 a 15%, classificando-se como pouco carbonatadas. As amostras RM19, RM21 e RM23 são carbonatadas porque apresentam teores mais elevados, como 32.06%, 15.59% e 21.82%, respectivamente.

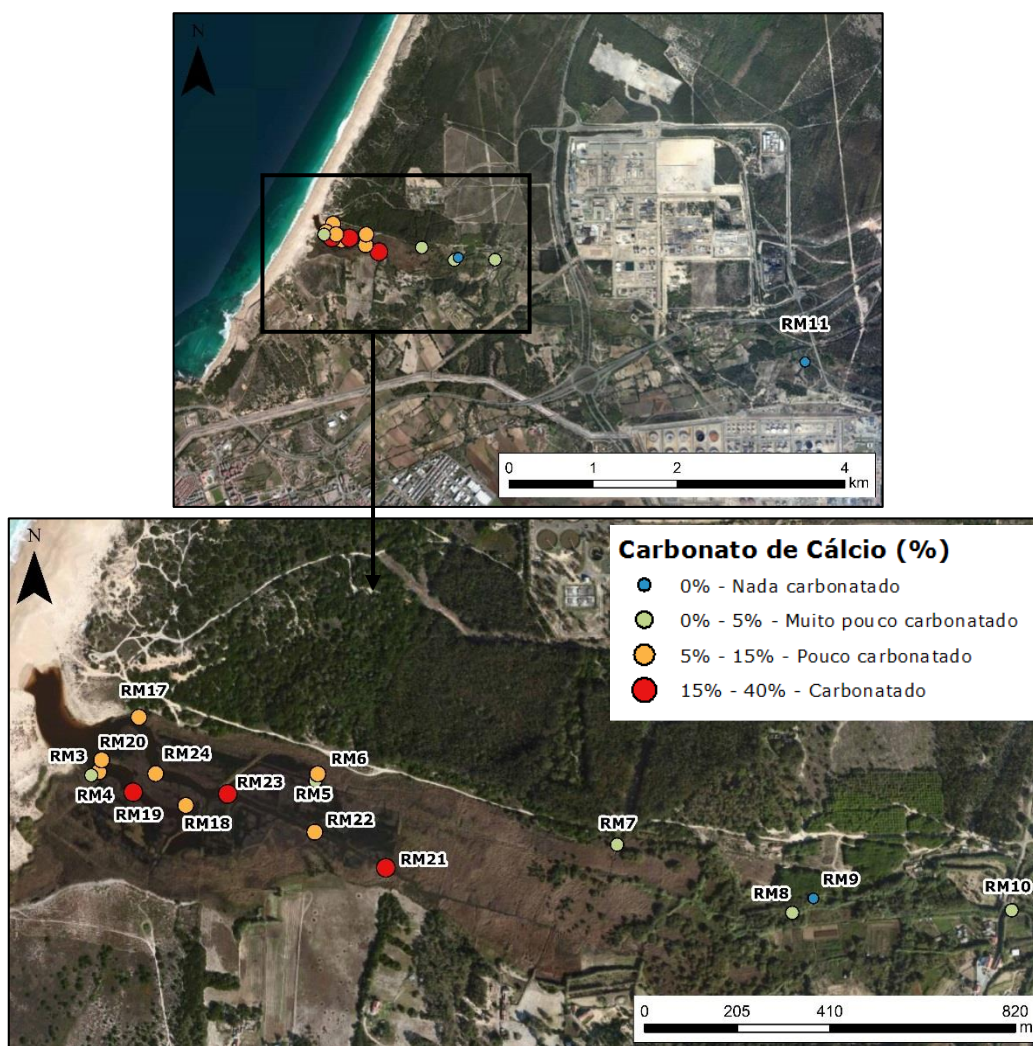


Figura IV. 4 – Teor em carbonato de cálcio para as amostras do leito da Ribeira de Moinhos e planície aluvial (fonte: *ArcGIS*).

Ao contrário do que era expectável, as amostras próximas dos canais e os próprios canais apresentam teores mais elevados de carbonato de cálcio do que as amostras situadas junto à embocadura da Ribeira. Como as amostras RM19, RM21 e RM23 apresentam teores muito elevados de carbonato de cálcio, observaram-se as fracções $<63\mu\text{m}$ e $>63\mu\text{m}$ à lupa binocular. Verificou-se que a fracção $>63\mu\text{m}$ continha alguns pequenos fragmentos de conchas de bivalves mas a maior quantidade de CaCO_3 corresponde a restos de rizoconcreções (Figura IV. 5). As rizoconcreções são concreções ocorrentes em rocha sedimentares, com a forma de raiz (Galopim de Carvalho, 2011). São tubos compostos por areia agregada por um cimento calcário que se desenvolvem à volta das raízes de plantas, normalmente existentes na duna, permanecendo as estruturas quando a raiz desaparece.

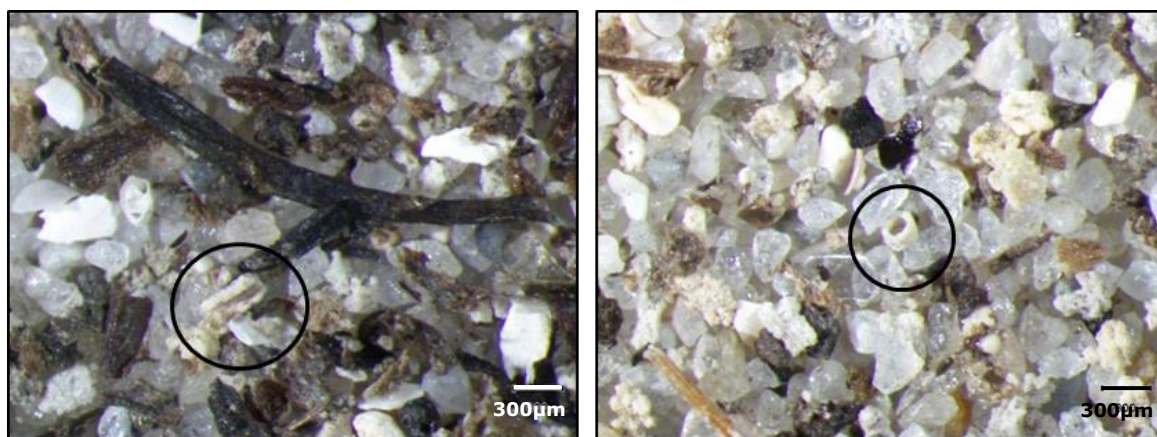


Figura IV. 5 – Fotografias da fracção >63µm da amostra RM19 (-2.5φ) com o pormenor das rizoconcreções.

Estes tubos de areia cimentada são formações extremamente frágeis que em princípio devem ser de uma fonte próxima da Ribeira, como da duna a norte, ficando expostas a erosão e transporte para o interior dos canais acabando por se depositar. Como os canais aparentam ser zonas calmas e de fraco hidrodinamismo, proporcionam a acumulação e retenção destes materiais no fundo.

Na fracção <63µm também o material ao entrar em contacto com ácido clorídrico (HCl) diluído a 10% reagiu fortemente (Figura IV. 6).

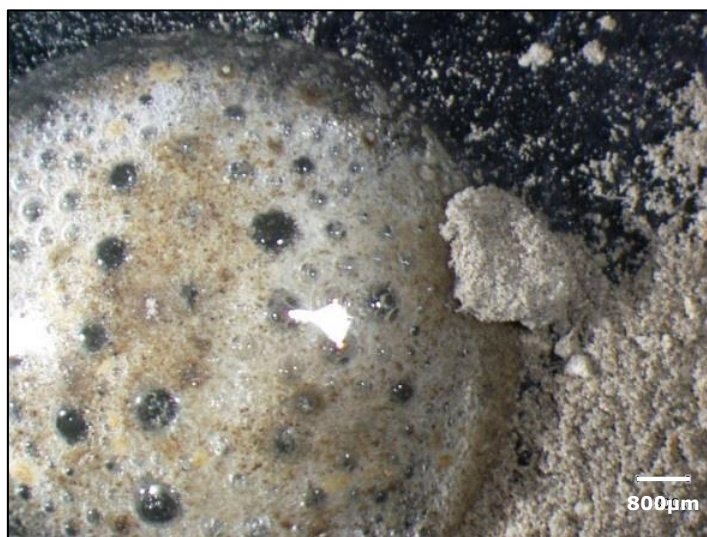


Figura IV. 6 – Reacção do sedimento da fracção <63µm da amostra RM19 em contacto com HCl diluído a 10%.

A difracção de raio X permitiu quantificar de forma relativa os minerais presentes na fracção inferior a 63µm e os resultados reflectem de uma maneira geral os teores de carbonato de cálcio (Figura C.1 à Figura C.6 em anexo). No caso da amostra RM19 a análise indicou a predominância de calcite, seguindo-se o quartzo, o feldspato, o gesso

e a ilite. Na amostra RM21, o quartzo ocorre em maior quantidade, seguindo-se o feldspato, calcite, ilite, clorite ou vermiculite, caulinite e gesso. Na amostra RM23, a calcite volta a ser predominante, seguindo-se o quartzo, ilite, caulinite, feldspato e gesso.

Relativamente ao teor em matéria orgânica total, constatou-se que os sedimentos mais arenosos como RM3, RM8, RM11 e RM20 apresentam teores baixos de matéria orgânica (%M.O entre 1.01 e 1.88), e os sedimentos mais vasosos, teores altos a muito altos (% M.O entre 5.64 e 68.27) (Figura IV. 7).

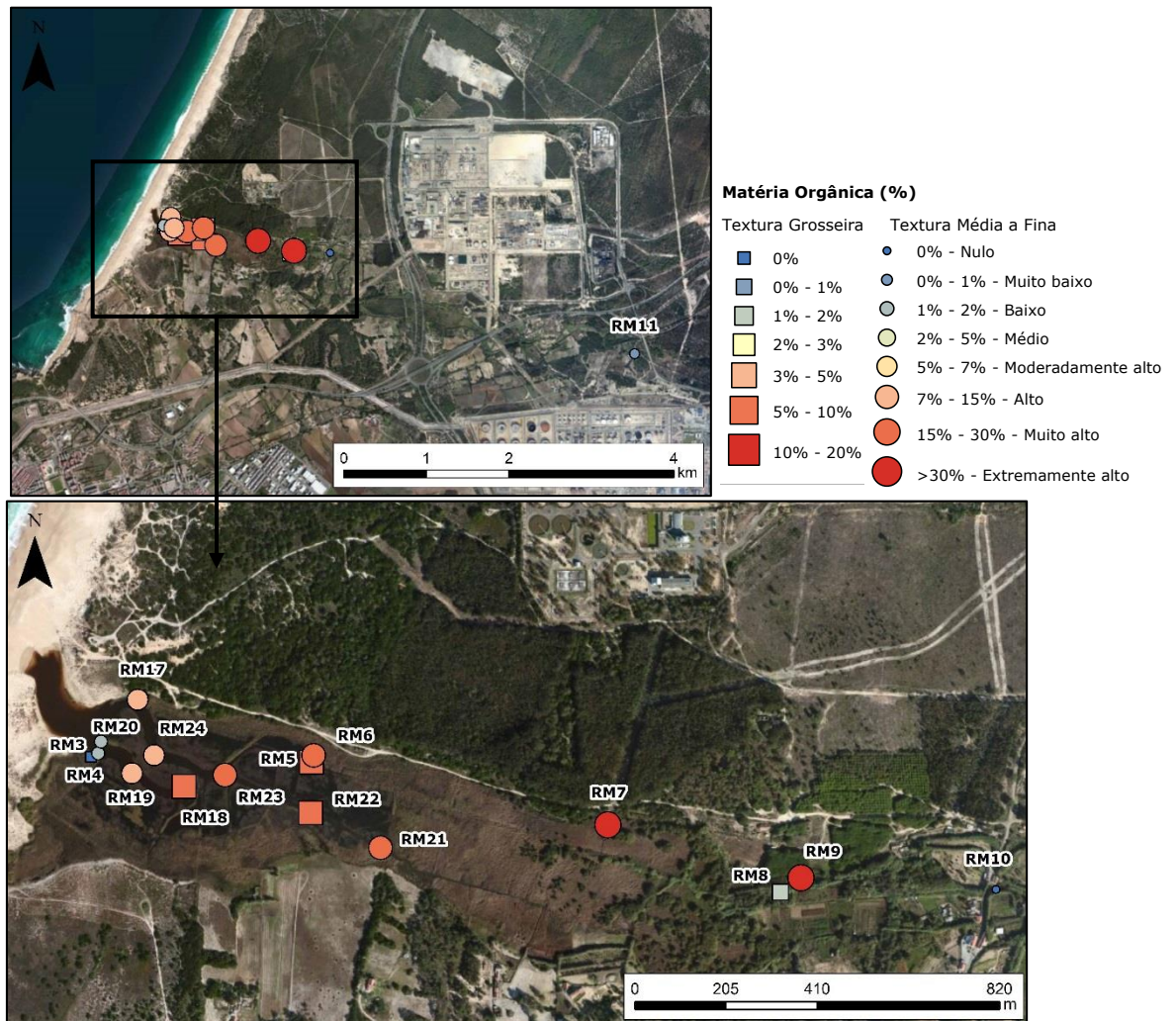


Figura IV. 7 – Teor em matéria orgânica para as amostras do leito da Ribeira de Moinhos e planície aluvial (fonte: ArcGIS).

Apesar do baixo teor em matéria orgânica em algumas amostras, todas elas foram submetidas à análise da tipologia da matéria orgânica, obtendo-se valores de Rp entre 0.35 e 0.61 (Figura IV. 8). Estes valores de Rp indicam a existência de dois grupos distintos, um onde a matéria orgânica lábil predomina com $R_p < 0.5$ e outro com predominância de matéria orgânica refractária, com $R_p > 0.5$ (Figura IV. 8). Desta forma, e de acordo com os resultados obtidos, estipulou-se que 0.5 seria o valor de Rp que

poderia a marcar a transição entre a predominância de matéria orgânica lábil e refractária, ao contrário do proposto por Kristensen (1990) e Kristensen (1994).

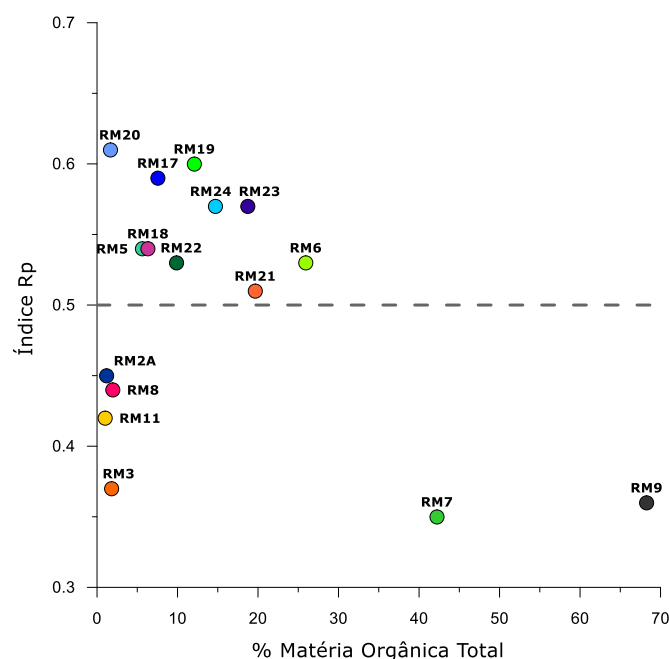


Figura IV. 8 - Projecção do índice Rp Vs. a %matéria orgânica total.

As amostras recolhidas na planície aluvial e uma da barreira (RM2A) diferem significativamente no teor de matéria orgânica total, existindo um conjunto de amostras mais arenosas com teores baixos de matéria orgânica (RM2A, RM3, RM8 e RM11) e outro mais vasoso, RM7 e RM9 (Figura IV. 9), com valores extremamente elevados, muito provavelmente devido à sua localização e composição textural completamente diferente.

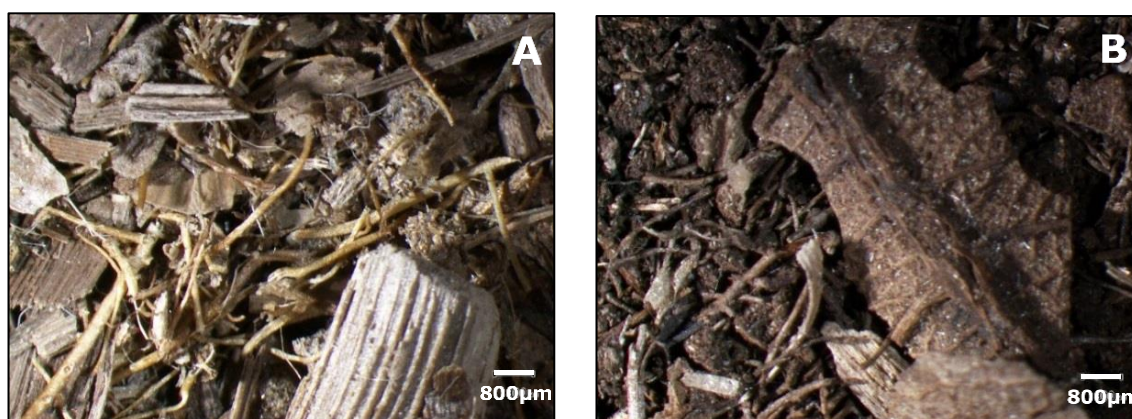


Figura IV. 9 – Sedimentos da planície aluvial (fracção >63µm). A – Amostra RM7; B – Amostra RM9.

Os valores de Rp obtidos para estas amostras variam entre os 0.35 e 0.45, indicando a presença de matéria orgânica mais lábil, estando esta mais relacionada com

plantas ricas em carboidratos (celuloses) e lípidos (Kristensen, 1994). O baixo R_p destas amostras faz sentido, uma vez que a M.O. lábil é característica de ambientes mais marginais e terrestres (Figura IV. 10), e é nas margens e planície aluvial que predominam plantas com estruturas mais terrestres com caules e folhas mais facilmente degradados. São materiais que queimam logo na primeira fase do ensaio a temperaturas mais baixas (Figura IV. 9).

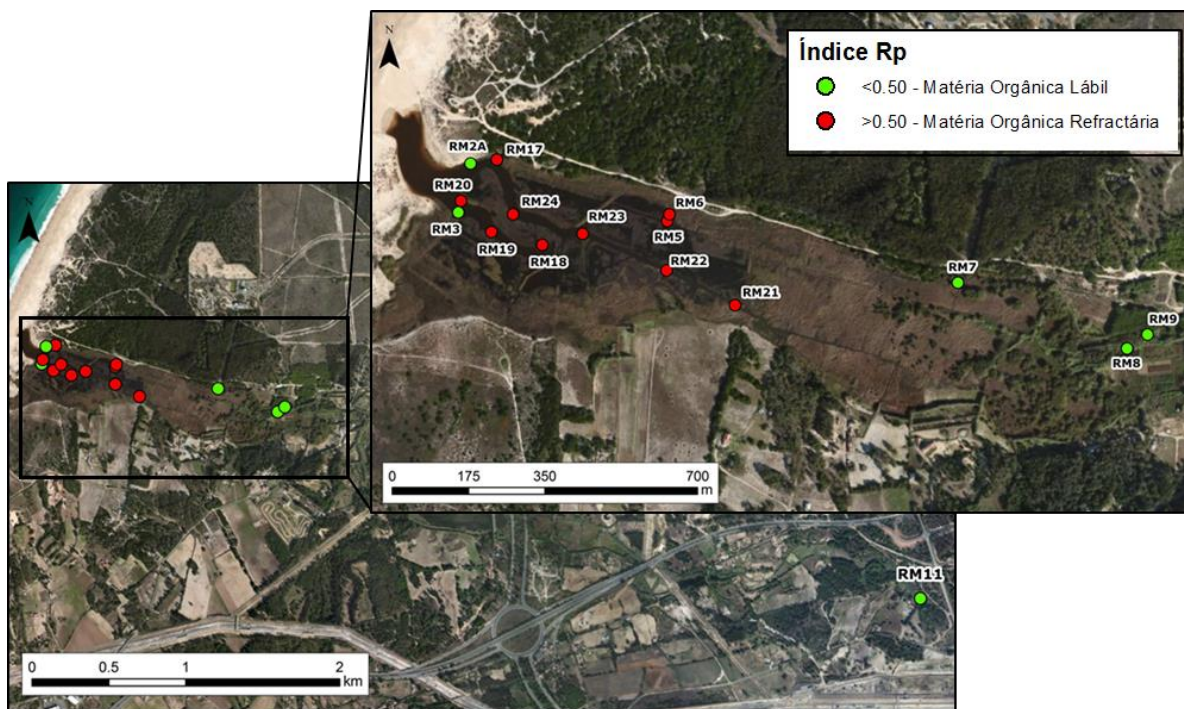


Figura IV. 10 – Distribuição do índice R_p (fonte: ArcGIS).

Por sua vez as amostras que se encontram no corpo aquoso (RM5, RM6, RM17, RM18, RM20, RM21, RM22, RM23 e RM24) (Figura IV. 10), contêm teores médios de matéria orgânica total e índices R_p elevados (R_p entre 0.51 e 0.61), sugerindo a presença de matéria orgânica mais refractária típica de ambientes aquosos, ricos em proteínas (vegetais ou animais) e compostos húmicos (Kristensen, 1994). Neste caso particular, esta pode estar relacionada com a presença de fitoplâncton (algas), decomposição de microorganismos e estruturas vegetais que são mais resistentes à decomposição e que por sua vez, queimam a temperaturas mais elevadas. Na Figura IV. 11 observam-se algumas das amostras com R_p mais elevado, e verifica-se que são compostas por estruturas mais finas e moles que diferem completamente das amostras retiradas da planície aluvial (Figura IV. 9).

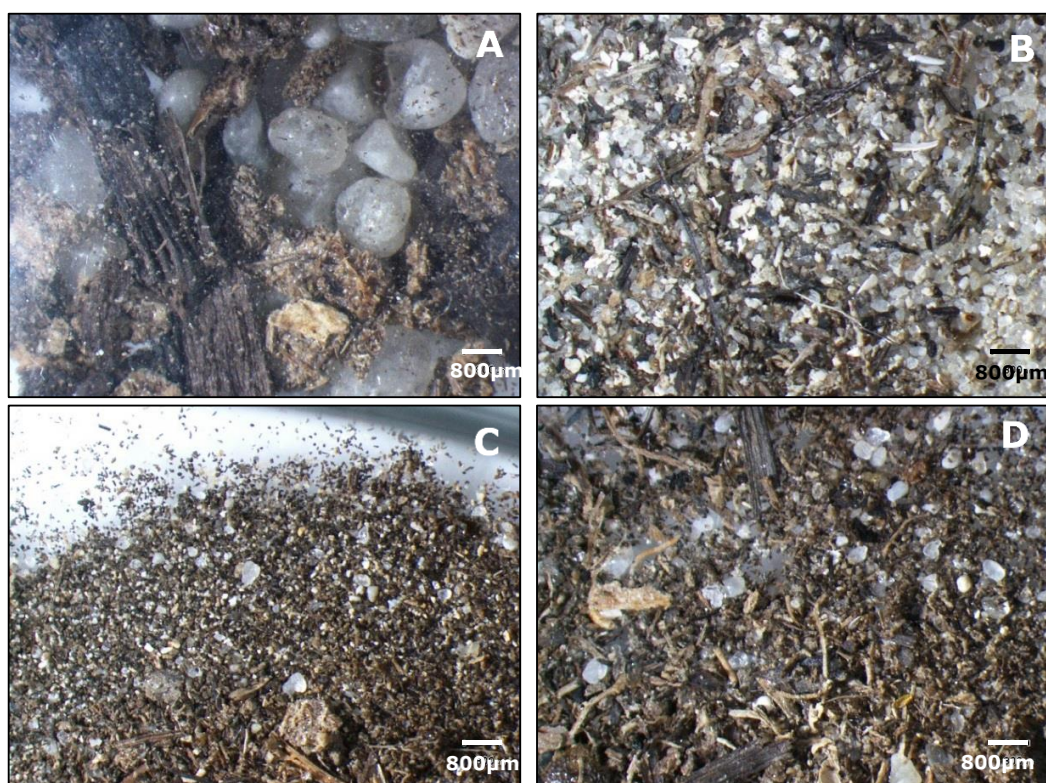


Figura IV. 11 – Sedimentos do leito da Ribeira de Moínhos (fracção $>63\mu\text{m}$). A – Amostra RM17 (-0.5ϕ); B – Amostra RM19 (-2.5ϕ); C – Amostra RM21 (fracção total); D – Amostra RM23 (fracção total).

Os sedimentos do leito e planície aluvial variam de neutros a subalcalinos (Figura IV. 12).

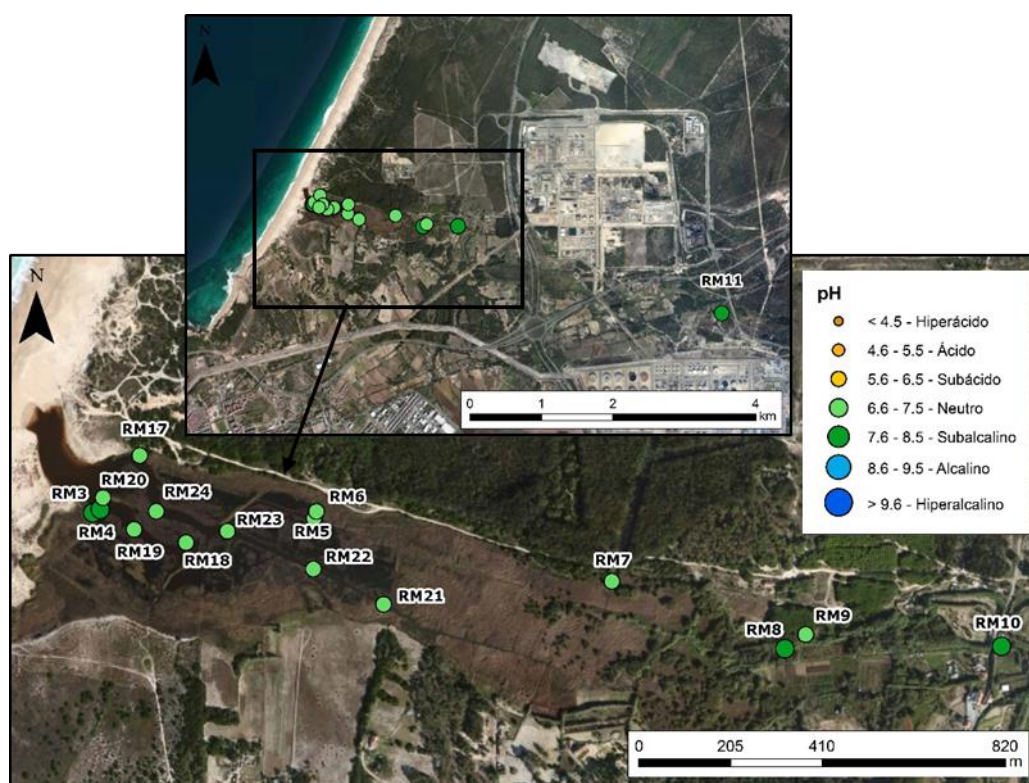


Figura IV. 12 – pH das amostras do leito e planície aluvial da Ribeira de Moínhos (fonte: ArcGIS).

1.3. CARACTERÍSTICAS SEDIMENTOLÓGICAS DOS SEDIMENTOS DA BARREIRA

1.3.1. BARREIRA INTERNA

Os sedimentos da barreira são maioritariamente areias (RM1, RM2, RM13, RM14, RM15, RM16, RM25 e RMBarreira), sendo a RM2A areia pouco vasosa (Figura IV. 13).

A análise granulométrica da fracção superior a $63\mu\text{m}$ mostra que os sedimentos mais grosseiros (RM13, RM14, RM25 e RMBarreira) se situam mais a oeste e os médios (RM1, RM2, RM2A, RM15, RM16 e se situam mais a leste onde a barreira arenosa inunda frequentemente. O diâmetro médio (M_z) varia entre 0.259ϕ e 1.792ϕ , sendo os sedimentos moderadamente bem calibrados (σ_1 entre 0.549ϕ e 0.742ϕ) a moderadamente calibrados (σ_1 entre 0.845ϕ e 1.082ϕ) (Figura IV. 14A).

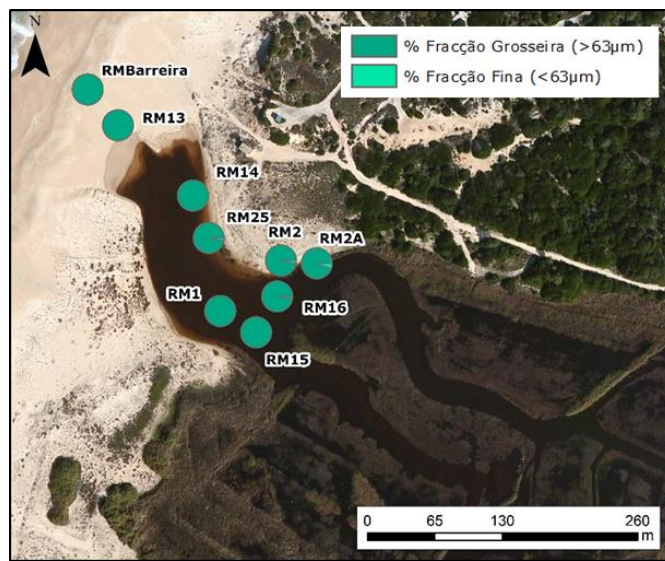


Figura IV. 13 - Percentagem de fracção fina e grosseira nas amostras da barreira interna.

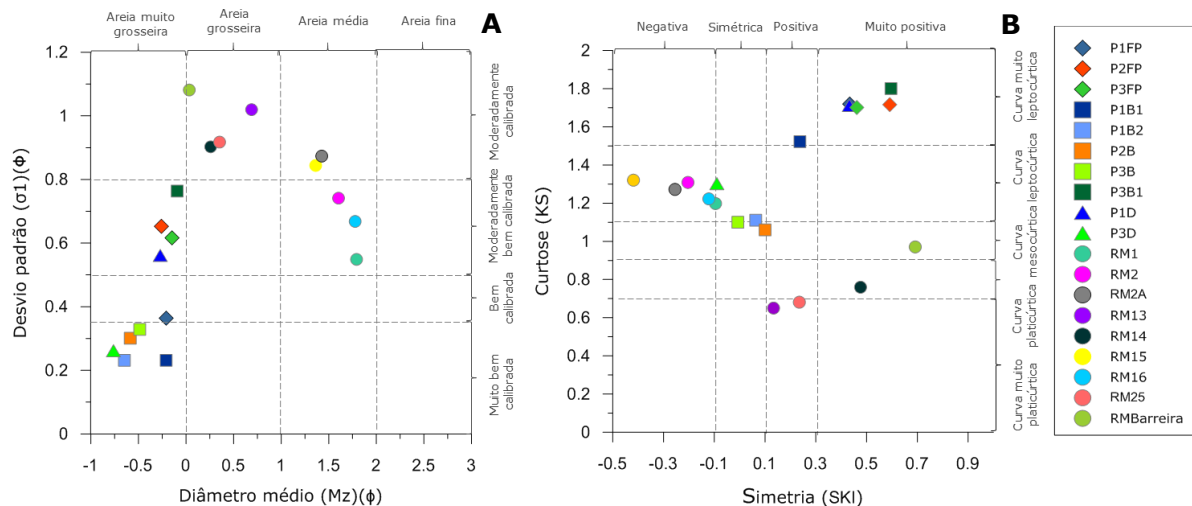


Figura IV. 14 – Parâmetros granulométricos das amostras da barreira (Círculos) e dos perfis da praia adjacente à Ribeira de Moinhos: face de praia (losangos); berma (quadrados); duna (triângulos). A - diâmetro médio Vs. desvio padrão; B - assimetria Vs. Curtose.

Parece existir uma correlação inversa entre o diâmetro médio e a calibragem (Figura IV. 14A). A RM1 é simétrica e as amostras RM2, RM2A e RM16 são assimétricas negativas, sendo que todas elas são leptocúrticas (Figura IV. 14B). A RM13 e RM25 têm uma distribuição assimétrica positiva muito platicúrtica e platicúrtica, respectivamente. As amostras RM14 e RMBarreira apresentam distribuições assimétricas muito positiva, mas RM14 é platicúrtica e RMBarreira mesocúrtica.

Relativamente ao teor em carbonato de cálcio, verificou-se que algumas amostras não têm (nada carbonatadas), e outras como a RM2 e a RM25, são muito pouco carbonatadas com %CaCO₃ de 4.13% e 3.04%, respectivamente. A exceção é RM1 classificando-se como pouco carbonatada (%CaCO₃=5.78%) (Figura IV. 15). As amostras da barreira não contêm matéria orgânica (teor nulo), à exceção da RM2A com 1.19%. Apesar do baixo teor, foi possível distinguir a sua tipologia, constatando-se que é mais lábil, uma vez que o seu índice Rp é de 0.45 (Rp<0.5) (Figura IV. 10).

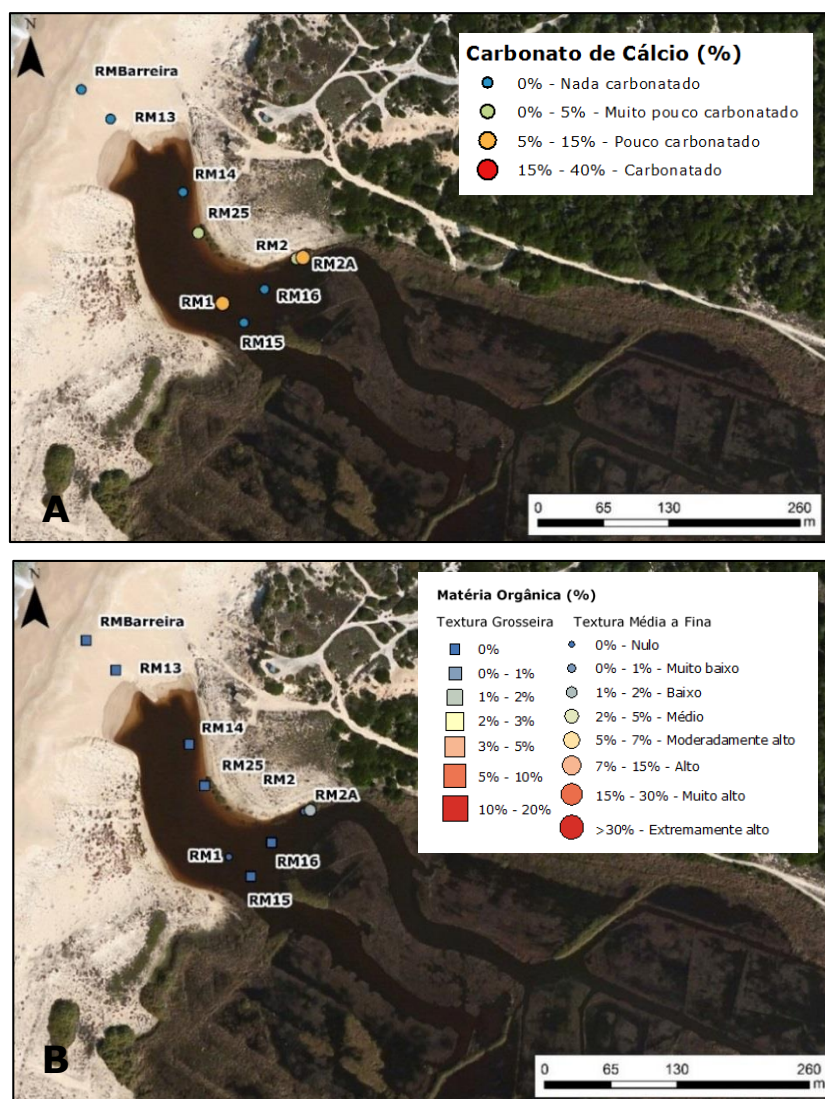


Figura IV. 15 – A – Teor em carbonato de cálcio; B – Teor em matéria orgânica para as amostras da barreira (fonte: ArcGIS).

Os valores de pH dos sedimentos da barreira oscilam entre 7.34 e 7.70, classificando-se assim os sedimentos como neutros e subalcalinos (Figura IV. 16).

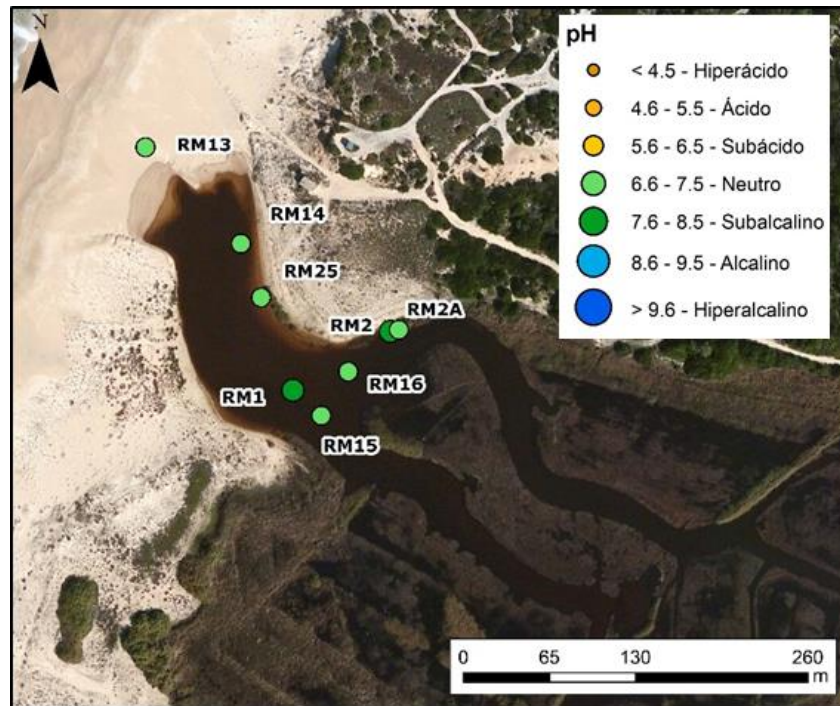


Figura IV. 16 – pH das amostras da barreira da Ribeira de Moinhos.

1.3.2. PERFIS PRAIA – DUNA

A Figura IV. 17 (A, B e C) representa os três perfis e as respectivas amostras.

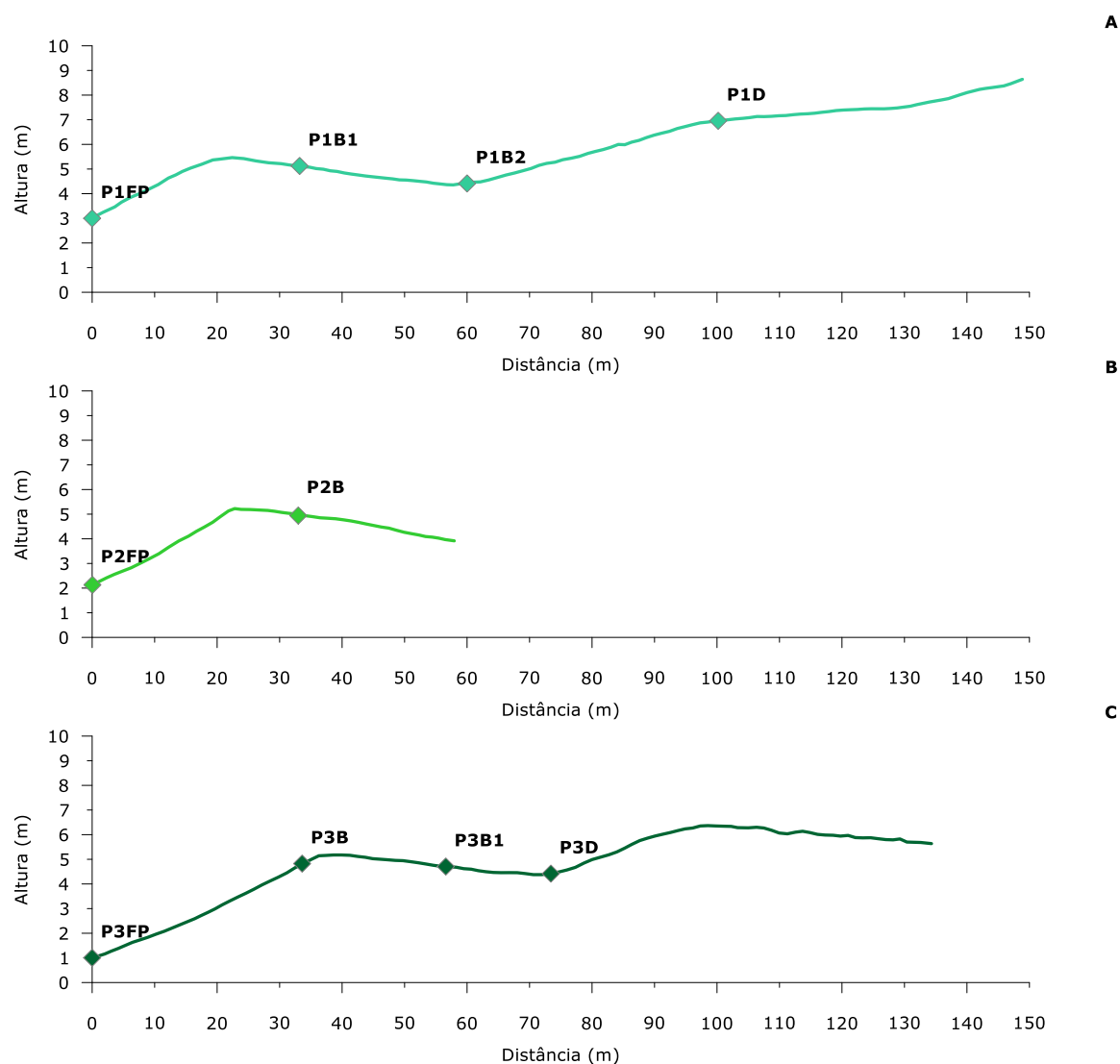


Figura IV. 17 – Representação dos três perfis e distribuição das amostras recolhidas pelos mesmos. A – Perfil 1 e amostras; B – Perfil 2 e amostras; Perfil 3 e amostras.

Tratam-se de areias ($\%>63\mu\text{m}=100\%$), todas elas muito grosseiras, com diâmetros médios (Mz) a variar entre -0.208ϕ e -0.762ϕ (Figura IV. 18).

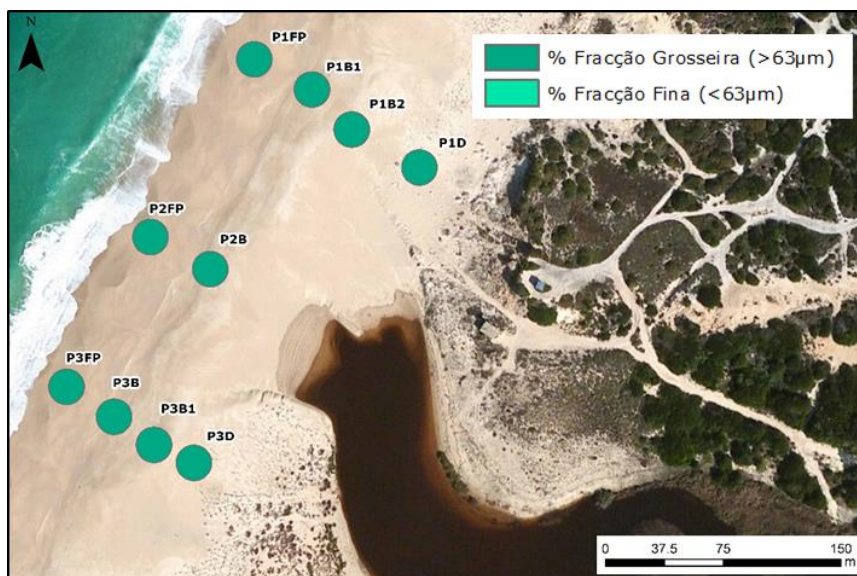


Figura IV. 18 - Percentagem de fracção fina e grossa nas amostras dos perfis.

As amostras da face de praia (P1FP, P2FP e P3FP) são todas moderadamente bem calibradas (σ_1 entre -0.147 e -0.258 ϕ) com distribuição assimétrica muito positiva e muito leptocúrticas.

As amostras da berma (P1B1, P1B2, P2B, P3B e P3B1) variam de muito bem calibradas a moderadamente bem calibradas (σ_1 entre -0.092 e -0.647 ϕ). Quanto às distribuições, estas variam bastante: P1B1, P2B e P3B têm distribuições assimétricas positivas, P1B1 é muito leptocúrtica, P2B e P3B são mesocúrticas, P1B2 tem uma distribuição simétrica e leptocúrtica e P3B1 exhibe distribuição assimétrica muito positiva e muito leptocúrtica.

Relativamente às amostras da duna (P1D e P3D), estas variam de muito bem calibradas a moderadamente bem calibradas (σ_1 entre -0.271 e -0.762 ϕ), no entanto a P1D apresenta uma distribuição assimétrica muito positiva e muito leptocúrtica e a P3D uma distribuição simétrica e leptocúrtica.

De um modo geral as areias da barreira interna são menos grosseiras que as areias da praia amostradas ao longo dos perfis, muito provavelmente devido ao transporte eólico dos grãos mais finos, galgamento costeiro ou areias provenientes da Ribeira, que adquirem texturas médias a finas.

Nenhuma das amostras dos perfis praia-duna contém matéria orgânica. Relativamente ao teor em carbonato de cálcio, apresentam um teor extremamente baixo. Classificam-se como muito pouco carbonatadas, sendo o teor máximo de 3.25% (Figura IV. 19).

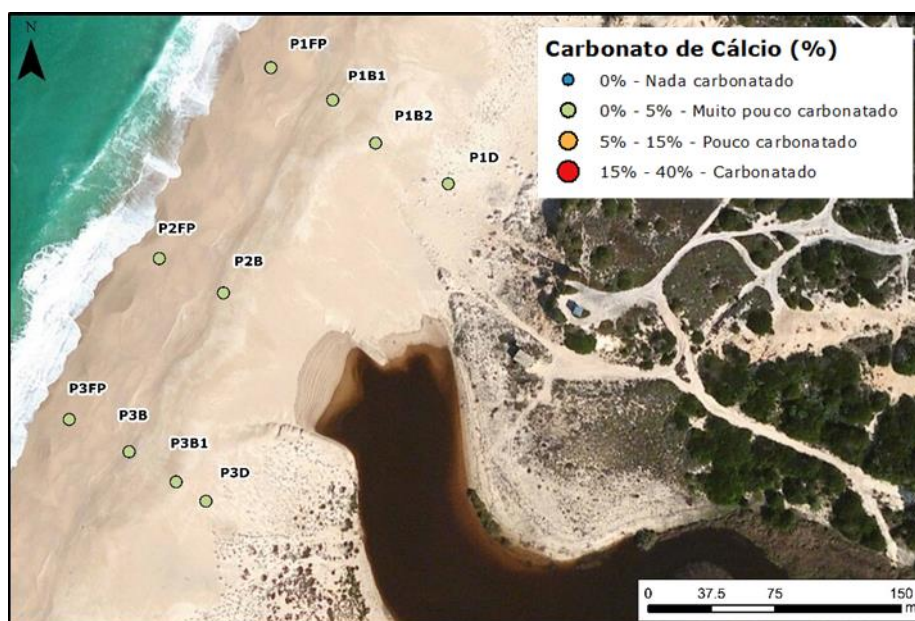


Figura IV. 19 - Distribuição do teor de carbonato de cálcio nas amostras retiradas ao longo dos perfis.

2. GEOQUÍMICA ELEMENTAR DOS SEDIMENTOS

Os resultados das análises realizadas às 11 amostras de sedimento no laboratório *Actlabs* encontram-se na Tabela C.2 (Anexo). Dos 57 elementos químicos analisados, serão estudados apenas 22 (Si, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, Ti, P, Y, U, Sr, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Pb e Nb) (Tabela IV. 1). Os valores que se encontram abaixo do limite de detecção por definição serão contabilizados para efeitos estatísticos como metade do valor.

Tabela IV. 1 – Resultado das análises de geoquímica elementar efectuada nos sedimentos da Ribeira de Moinhos.

Amostras	Si	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K	Ti	P	Y
Unidades	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	mg/Kg
Limite detecção	0.01	0.01	0.01	0.001	0.01	0.01	0.01	0.01	0.001	0.01	2
RM5	35.70	4.10	1.65	0.01	0.33	0.69	0.37	1.64	0.29	0.02	10
RM6	21.52	5.41	2.90	0.01	0.74	2.61	1.59	1.47	0.38	0.03	14
RM7	13.53	5.73	3.85	0.02	0.55	1.03	0.59	1.09	0.33	0.09	13
RM9	6.13	1.69	1.15	0.02	0.48	3.87	0.24	0.32	0.13	0.06	5
RM17	31.88	2.81	1.11	0.01	0.33	4.23	0.81	1.96	0.14	0.02	6
RM18	32.27	2.72	1.01	0.01	0.31	5.22	0.48	1.44	0.10	0.02	4
RM19	18.71	2.84	1.24	0.02	0.64	13.89	1.72	1.20	0.14	0.03	9
RM21	16.23	5.60	4.22	0.05	0.85	8.00	0.66	1.33	0.46	0.05	17
RM22	32.52	3.24	1.90	0.02	0.42	3.36	0.56	1.43	0.21	0.02	9
RM23	15.27	5.10	3.31	0.04	0.87	9.97	1.48	1.16	0.39	0.03	16
RM24	21.59	5.13	2.57	0.03	0.68	6.35	1.00	1.52	0.38	0.03	16
Amostras	U	Sr	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Pb	Nb
Unidades	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg
Limite detecção	0.10	2.00	20.00	1.00	20.00	10.00	30.00	5.00	2.00	5.00	1
RM5	1.1	69	50	6	10*	30	40	5	74	46	8
RM6	1.7	121	70	11	30	20	60	6	82	14	13
RM7	1.9	86	60	9	40	30	260	15	76	37	11
RM9	0.5	99	30	5	10*	20	90	2.5*	12	8	5
RM17	0.7	105	40	5	10*	5*	40	2.5*	66	12	4
RM18	0.8	114	10*	11	10*	10	60	2.5*	65	10	0.5*
RM19	0.9	229	10*	47	10*	5*	70	2.5*	55	2.5*	3
RM21	1.5	175	80	21	40	40	240	9	68	64	17
RM22	1	98	40	9	10*	20	110	5	49	11	7
RM23	1.5	190	50	20	30	30	190	2.5*	69	2.5*	11
RM24	1.3	162	40	12	20	20	110	2.5*	87	6	11

* Valores correspondentes a metade do limite do detecção

As correlações entre estes elementos foram analisadas recorrendo o *software Statistica* através da correlação de *Spearman* com um intervalo de confiança de 95% (Tabela C.3) em anexo.

As concentrações de silício e de alumínio variam inversamente. O silício está geralmente associado a sedimentos mais grosseiros constituídos essencialmente por quartzo. O alumínio, por ser o elemento principal da estrutura dos aluminosilicatos, associa-se aos sedimentos mais finos.

Na Figura IV. 20 encontra-se a distribuição do silício nos canais e planície aluvial da Ribeira de Moinhos. Verifica-se que existe uma predominância de silício (>30%) nas amostras que contêm maior fracção grosseira como RM5, RM17, RM18 e RM22. As restantes amostras tem teores maioritariamente entre 15 e 25%, e apenas RM7 e RM9 apresentam teores inferiores a 10%.

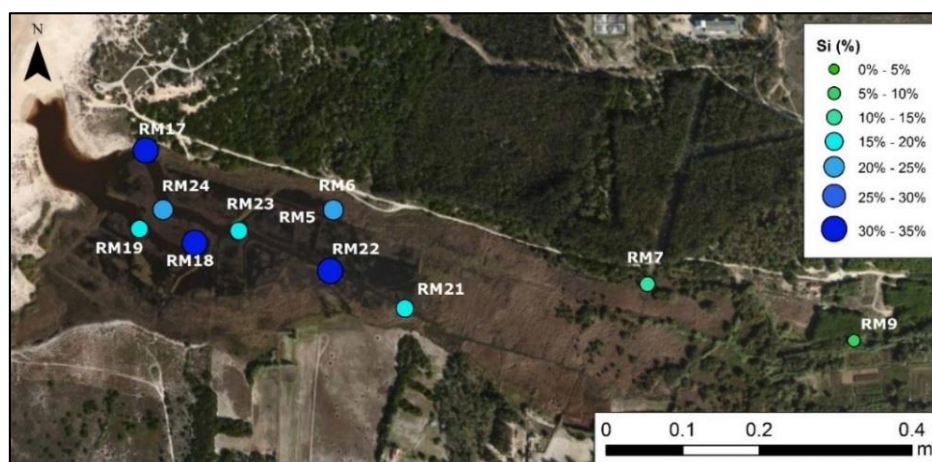


Figura IV. 20 – Distribuição do teor de silício nas amostras da Ribeira de Moinhos (fonte: ArcGIS).

O alumínio por sua vez, adquire maior expressão nas amostras RM6, RM7, RM21, RM23 e RM24 ($Al > 5\%$) (Figura IV. 21), verificando-se a existência de correlação fortemente positiva com a fracção fina ($r=0.82$). As restantes amostras apresentam teores inferiores a 4%, sendo o teor de RM9 inferior a 2% (Figura IV. 21).

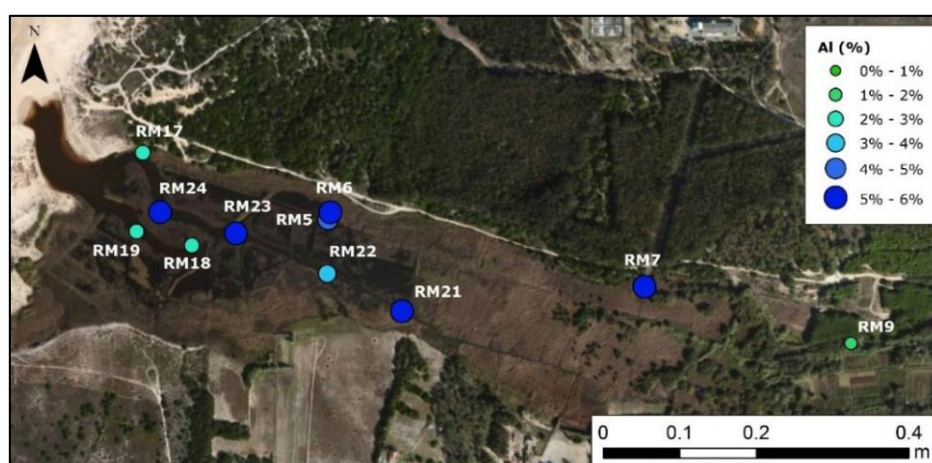


Figura IV. 21 – Distribuição do teor de alumínio nas amostras da Ribeira de Moinhos (fonte: ArcGIS).

A correlação entre o silício e a fracção grosseira ($r=0.60$) não é tão significativa, como a que existe entre o alumínio e a fracção fina (Tabela C.3). Este facto pode estar relacionado provavelmente com a amostra RM9. Esta amostra foi classificada como uma turfa grosseira devido ao elevado teor em matéria orgânica e elevada fracção grosseira. A amostra RM9 exhibe valores extremamente baixos de silício e alumínio, provando que a sua composição difere das restantes, condicionando os resultados como se verifica na Figura IV. 22.

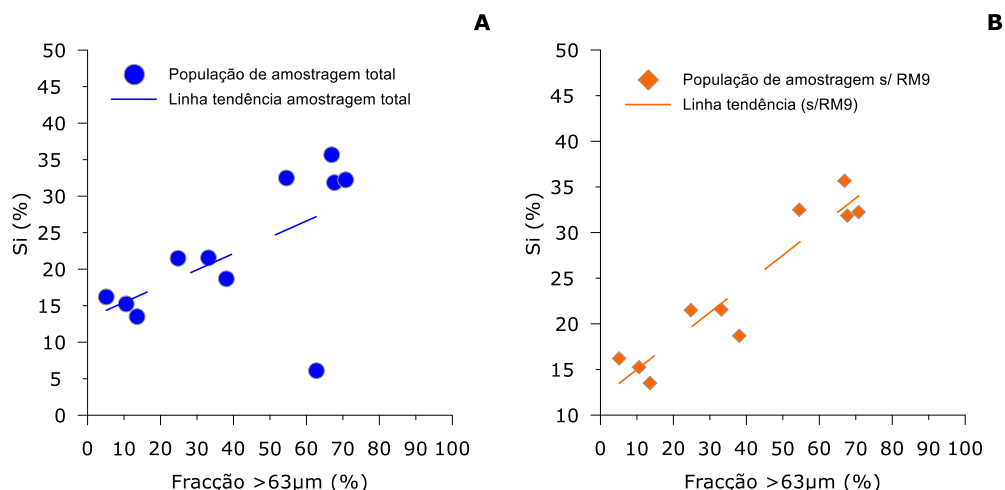


Figura IV. 22 - Teor de silício Vs. fracção grosseira (>63µm) nas amostras da Ribeira de Moinhos. A – com amostra RM9; B – sem amostra RM9.

Elementos como o cálcio, estrôncio e magnésio são metais alcalino terrosos apresentando comportamentos químicos semelhantes. Estão normalmente associados à influência marinha, devido à presença de bioclastos. Contudo, neste caso particular, verificou-se que as maiores concentrações destes elementos não se encontram junto à embocadura, como seria de esperar. Na Figura IV. 23 é possível observar que as amostras com maior percentagem de cálcio se encontram nos canais (RM19, RM21 e RM23). Estas amostras são as mesmas onde se constatou a presença de elevadas concentrações de calcite e gesso. No caso da calcite reflecte provavelmente a presença de bioclastos e de rizoconcreções. Verifica-se forte correlação entre o cálcio e o carbonato de cálcio ($r=0.89$). Os teores mais baixos (<3%) são encontrados nas amostras RM5, RM6, RM7 e RM22, sendo esta última uma amostra de canal seria de esperar valores mais elevados. As restantes amostras apresentam teores entre 3% e 7% (Figura IV. 23).



Figura IV. 23 – A - Distribuição do teor de cálcio nas amostras da Ribeira de Moinhos (fonte: ArcGIS).

As amostras com valores mais elevados de cálcio têm igualmente maior teor de estrôncio (Figura IV. 23 e Figura IV. 24), verificando-se que a correlação entre estes dois elementos é bastante forte e positiva ($r=0.91$). O estrôncio por sua vez, também apresenta uma forte correlação com o carbonato de cálcio ($r=0.86$).



Figura IV. 24 – Distribuição do teor de estrôncio nas amostras da Ribeira de Moinhos (fonte: ArcGIS).

Relativamente ao magnésio, este apresenta uma correlação bastante forte e positiva com a fracção fina dos sedimentos ($r=0.9$) no entanto, também se correlaciona com o Sr ($r=0.67$), a matéria orgânica ($r=0.62$) e Al ($r=0.63$). Na Figura IV. 25 observa-se a distribuição do Mg, constatando-se que algumas amostras com teores mais elevados de Mg ($>0.5\%$) coincidem com as mais ricas em matéria orgânica ($>14\%$) e em Al ($>5\%$) como é o caso da RM6, RM7, RM21, RM23 e RM24.



Figura IV. 25 – Distribuição do magnésio nas amostras da Ribeira de Moinhos (fonte: ArcGIS).

O facto do magnésio se relacionar positivamente com a matéria orgânica e com o Al, pode indicar a presença de minerais magnesianos na fracção fina. Efectivamente, a

fracção fina da amostra RM21 evidenciou alguns picos de vermiculites ou clorites ambas com magnésio na sua composição: vermiculite $((\text{Mg}, \text{Ca})_{0.6-0.9} (\text{Mg}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al})_{6.0} [(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{20}] (\text{OH})_{4.n}\text{H}_2\text{O}$ Deer *et al.*, 2008), clorite $((\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}, \text{Al})_{12} [(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{20}] (\text{OH})_{16}$ Deer *et al.*, 2008), podendo corresponder à origem deste elemento.

O potássio (K), rubídio (Rb), zircónico (Zr), nióbio (Nb), ítrio (Y) e titânio (Ti) são elementos terrígenos. O potássio (K) por vezes associa-se a sedimentos mais finos e ao alumínio; contudo, neste caso verificou-se o contrário, com o potássio a apresentar uma forte correlação positiva com o silício ($r=0.82$), que apresenta maior afinidade com os sedimentos mais grosseiros (Figura IV. 26).

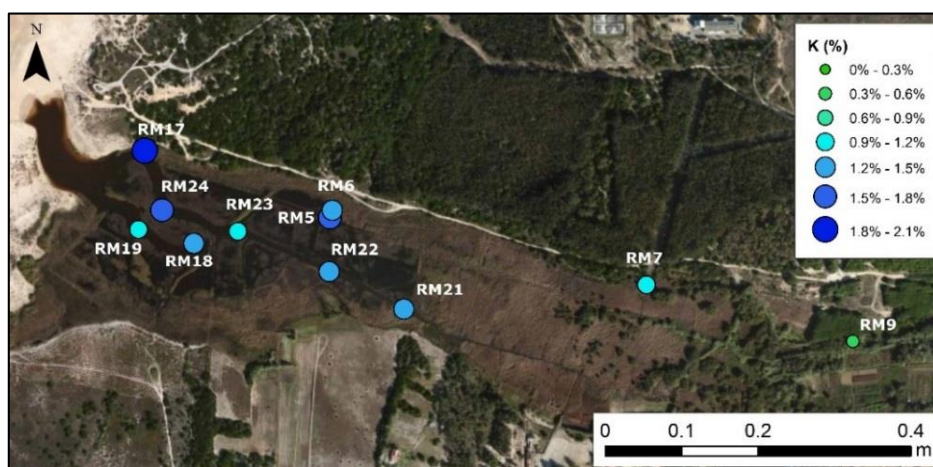


Figura IV. 26 - Distribuição do potássio nas amostras da Ribeira de Moinhos (fonte: ArcGIS).

Analizou-se a relação do K e do Si com a matéria orgânica, verificando-se que ambos se encontram correlacionados negativamente com a matéria orgânica ($r=-0.89$ e -0.70) (Figura IV. 27), sugerindo que esta poderá estar de certa forma a influenciar os resultados.

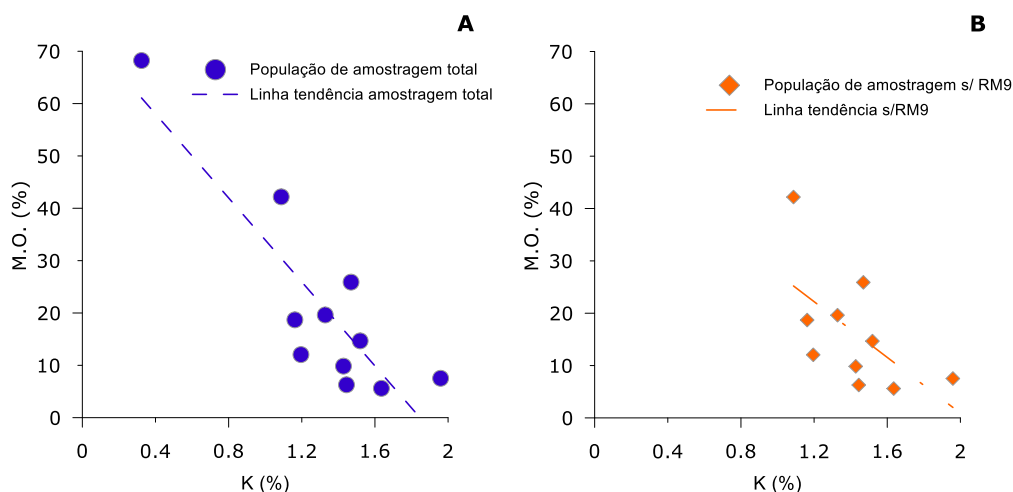


Figura IV. 27 – Teor de potássio Vs. matéria orgânica nas amostras da Ribeira de Moinhos. A – com amostra RM9; B – sem amostra RM9.

No entanto o K pode igualmente ter origem na presença de feldspato, muito provavelmente feldspato alcalino (K, Na) $[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ – ortoclase ou microclina (Deer *et al.*, 2008).

O Rb apresenta uma correlação forte e positiva com o alumínio ($r=0.76$). Na Figura IV. 28 encontra-se a distribuição do Rb, observando-se que os valores mais elevados variam entre 40 e 100 mg/kg e encontram-se associados às amostras mais vasosas, com excepção e RM9, com valor inferior a 12 mg/kg.

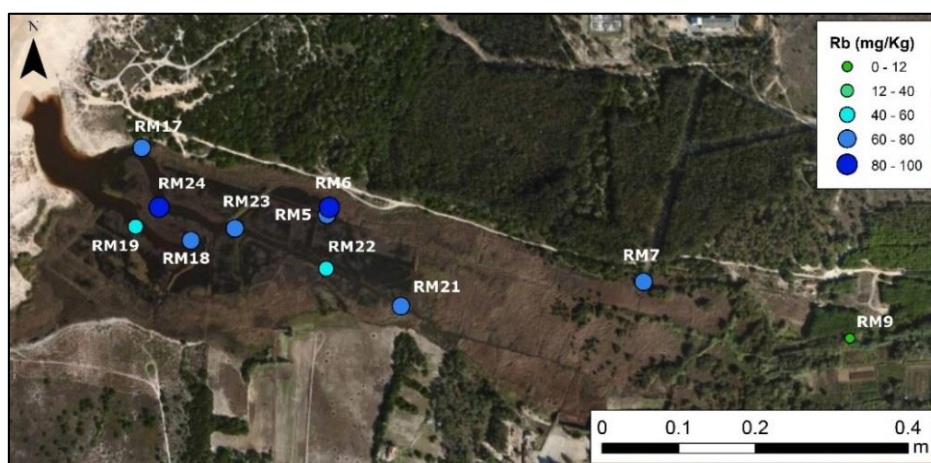


Figura IV. 28 – Distribuição do rubídio nas amostras da Ribeira de Moinhos (fonte: ArcGIS).

O Zr, Ti, Y e Nb correlacionam-se positivamente com a fracção fina (r entre 0.84 e 0.88) e com o Al (r entre 0.86 e 0.88). Na Figura IV. 29 encontra-se a distribuição destes elementos onde se constata que as amostras dos canais que ocorrem com maiores percentagens de finos são as que apresentam teores mais elevados. Verifica-se que o seu comportamento se assemelha muito com o Rb, sendo que se correlacionam muito bem entre si (Tabela C.3).

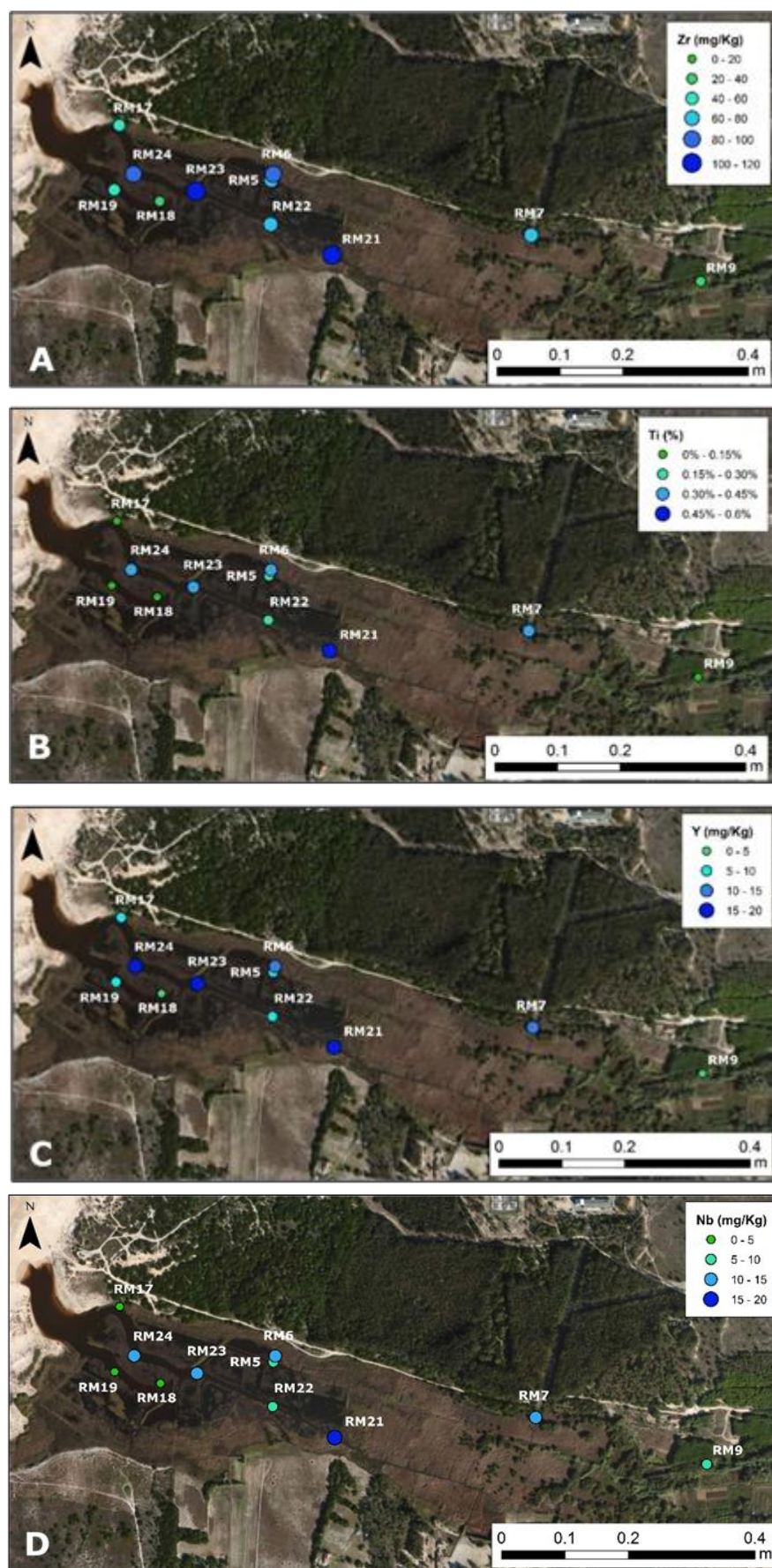


Figura IV. 29 – A - Distribuição do zircônio; B – Distribuição de titânio; C – Distribuição do ítrio; D – Distribuição do nióbio nas amostras da Ribeira de Moinhos (fonte: ArcGIS).

A análise destes elementos permitiu concluir que se encontram maioritariamente associados à fracção fina e ao alumínio, podendo indicar que a sua proveniência poderá estar relacionada com fontes continentais.

Os elementos químicos arsénio (As), manganês (Mn), ferro (Fe), sódio (Na), fósforo (P), urânio (U), crómio (Cr), Cobalto (Co), cobre (Cu), níquel (Ni), zinco (Zn) e chumbo (Pb) são metais.

Verificou-se que o As apresenta uma correlação forte e positiva com o Al ($r=0.76$) e Pb ($r=0.82$). A grande maioria das amostras apresenta valores de As entre 2.5 e 5 mg/kg, sendo RM7 a única excepção com valores mais elevados (>10 mg/kg) (Figura IV. 30).

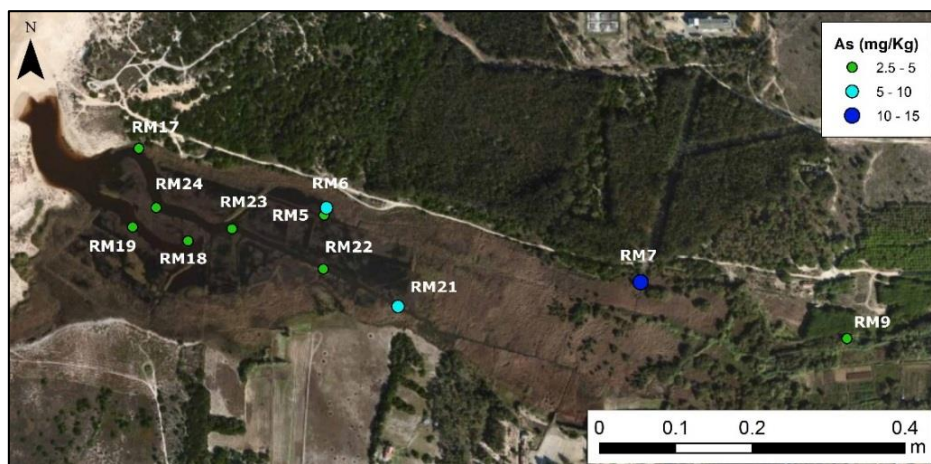


Figura IV. 30 – Distribuição do arsénio nas amostras da Ribeira de Moinhos (fonte: ArcGIS).

Relativamente ao manganês (Mn) verificou-se que apresenta boa correlação com a fracção fina dos sedimentos ($r=0.72$), com o magnésio ($r=0.75$) e com o zinco ($r=0.77$). Na Figura IV. 31 encontra-se a distribuição do teor em manganês, verificando-se que este não varia muito. A maioria das amostras exibe valores entre 0.02% e 0.04%, sendo as únicas excepções as amostras RM21 e RM23 que apresentam um teor mais elevado ($>0.04\%$).

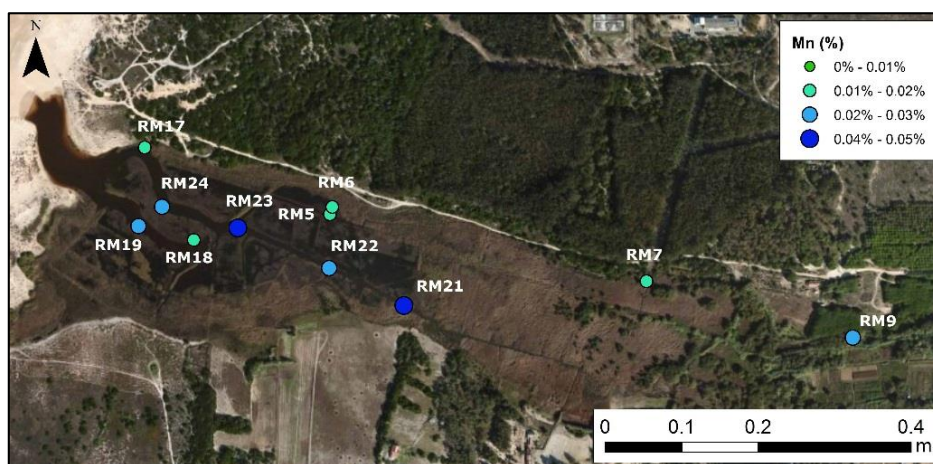


Figura IV. 31 – Distribuição do manganês nas amostras da Ribeira de Moinhos (fonte: ArcGIS).

O ferro (Fe) é um elemento que apresenta uma forte correlação com a fracção fina ($r=0.95$) e alumínio ($r=0.93$). Também ocorre associado e com correlações positivas a quase todos os elementos de origem terrígena, como a maioria dos metais. A sua distribuição encontra-se na Figura IV. 32, onde se verifica que as concentrações mais elevadas ocorrem maioritariamente nas amostras do canal norte e planície aluvial.

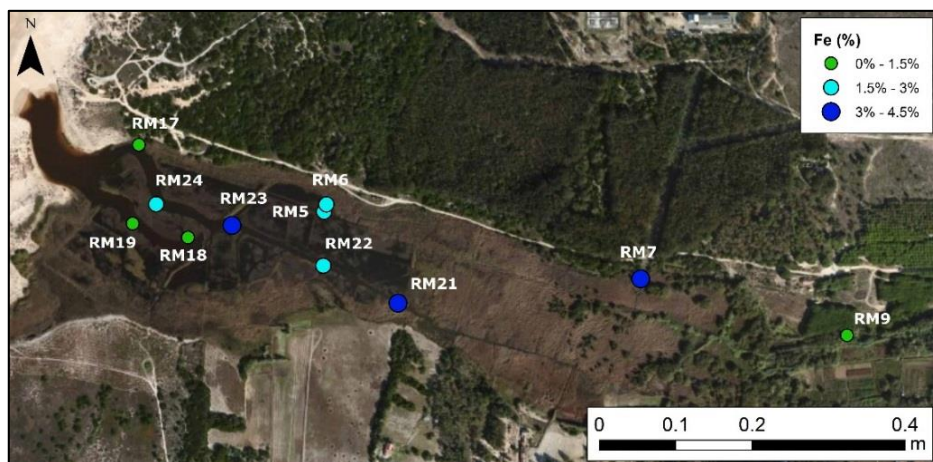


Figura IV. 32 – Distribuição do ferro nas amostras da Ribeira de Moinhos (fonte: ArcGIS).

Na Figura IV. 33 observa-se a distribuição do sódio (Na), constatando-se que os valores de sódio mais elevados se encontram nas amostras dos canais. Este elemento pode estar relacionado com a água do mar que introduz Na^+ , Mg^{+2} , SO_4^{-2} , Cl^- (Mendes e Oliveira, 2004). Verificou-se também uma correlação positiva do Na com o carbonato de cálcio ($r=0.70$) como o Sr ($r=0.76$) e o Mg ($r=0.64$), apresentando também correlação com o Co ($r=0.67$).

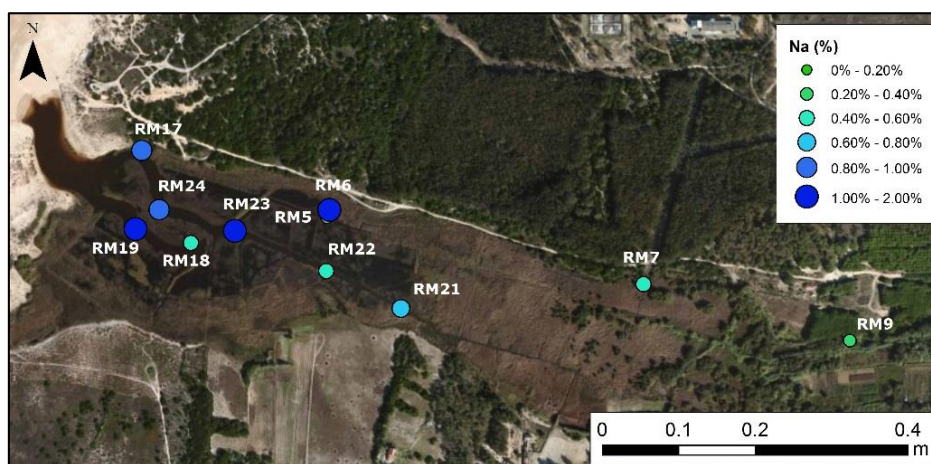


Figura IV. 33 – Distribuição do sódio nas amostras da Ribeira de Moinhos (fonte: ArcGIS).

O fósforo (P) apresenta valores relativamente baixos, à excepção da amostra RM7 (Figura IV. 34). Este elemento encontra-se correlacionado muito positivamente com a matéria orgânica ($r=0.91$), com a fracção fina ($r=0.75$) e com alguns metais nomeadamente Ni ($r=0.71$), Cu ($r=0.62$), Zn ($r=0.76$) e Fe ($r=0.69$).

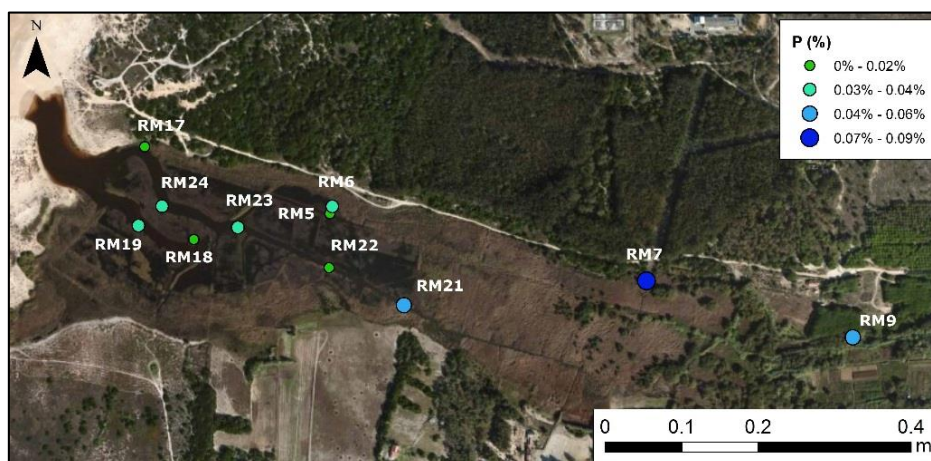


Figura IV. 34 – Distribuição do fósforo nas amostras da Ribeira de Moinhos (fonte: ArcGIS).

Na Figura IV. 35 observa-se que os teores mais elevados de urânio se encontram no canal norte e na planície aluvial. O U apresenta uma correlação fortemente positiva com a fracção fina e alumínio ($r=0.81$ e 0.96 respectivamente) e com todos os elementos terrígenos (r entre 0.84 e 0.72). Apresenta correlações bastante fortes e positivas com alguns metais como o Cr ($r=0.82$), Ni ($r=0.88$) e Fe ($r=0.90$).

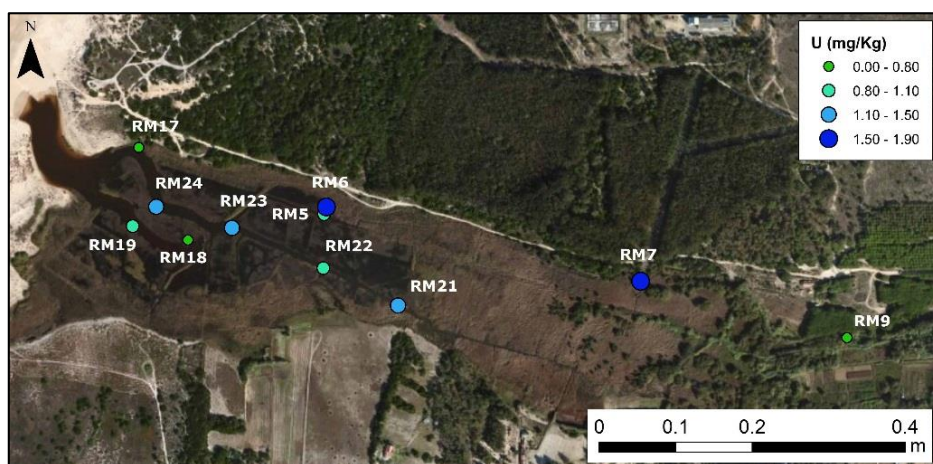


Figura IV. 35 – Distribuição de urânio nas amostras da Ribeira de Moinhos (fonte: ArcGIS).

O cobalto é um metal que normalmente se costuma associar com facilidade a outros metais, nomeadamente ao Cr, Ni, Zn, Cu e Pb. No entanto, verificou-se que neste caso se correlaciona positivamente com elementos como o Ca ($r=0.74$), Sr ($r=0.85$) e Mg (0.67). Na Figura IV. 36 observa-se que os valores mais elevados estão nos canais da Ribeira (RM19, RM21 e RM23), com valores a rondar entre 12% e 48%, estando de acordo com os resultados obtidos e referidos anteriormente para o cálcio, estrôncio e manganésio.

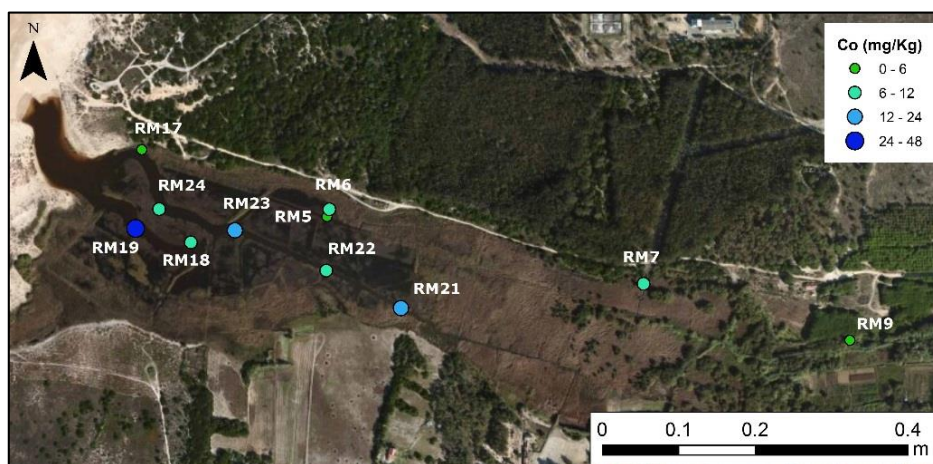


Figura IV. 36 – Distribuição do cobalto nas amostras da Ribeira de Moinhos (fonte: ArcGIS).

Na Figura IV. 37 (A, B, C, D, E) encontra-se a distribuição do Cr, Ni, Zn, Cu e do Pb, verificando-se que para todos eles, os teores mais elevados se encontram maioritariamente no canal norte (canal principal) e planície aluvial. É possível verificar que estes elementos têm em comum o facto das amostras mais finas (RM6 RM7, RM21 e RM23) serem as que apresentam teores mais elevados destes metais (Figura IV. 37). Isto deve-se ao facto da maioria destes elementos, à excepção do Pb, se encontrarem

associados à fracção fina com correlações positivas (r entre 0.89 e 0.66) e ao Al (r entre 0.90 e 0.69) com excepção do Zn e o Pb. O Pb difere ligeiramente dos restantes, uma vez que se correlaciona apenas com o Cr ($r=0.68$) e As ($r=0.82$).

São metais que se associam muito bem entre si e que por isso mesmo podem indicar a mesma origem, além de que alguns elementos como o Ni e Cu mostram correlações positivas com os elementos terrígenos, podendo indicar que a sua proveniência será da bacia hidrográfica.

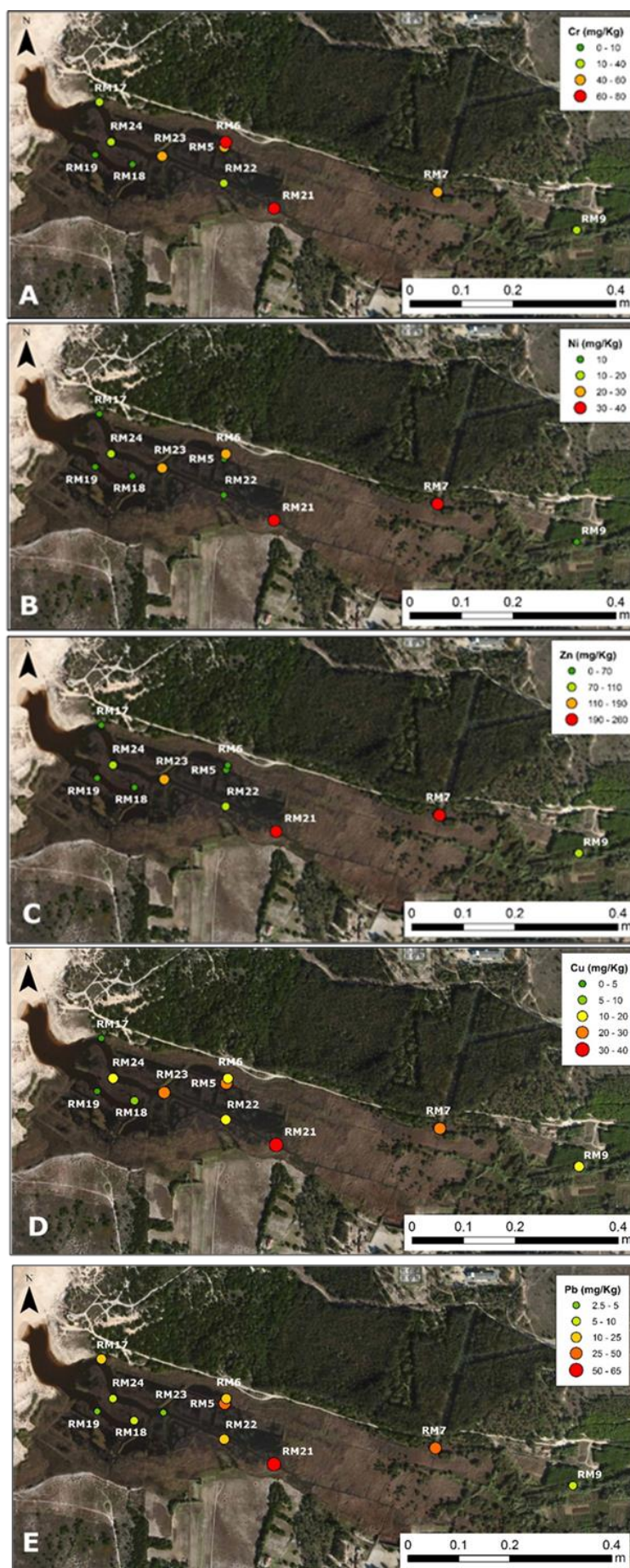


Figura IV. 37 – A – Distribuição do crómio; B – Distribuição do níquel; C – Distribuição do zinco; D – Distribuição do cobre; E – Distribuição do chumbo nas amostras da Ribeira de Moinhos (fonte: ArcGIS).

A contaminação dos sedimentos por parte de metais pesados é um problema mundial dado a sua toxicidade, persistência, diversas fontes, ausência de propriedades biodegradáveis e tendência para acumular (Wong *et al.*, 2006 *in* Moreira *et al.*, 2009). De acordo com Chen *et al.*, (2007) os organismos marinhos são capazes de absorver metais, aumentando e potenciando a entrada de alguns metais na cadeia alimentar.

Estes metais podem ter origem geológica (ou litogénica), pela desagregação e erosão das formações geológicas que afloram na bacia hidrográfica (Zhang e Huang, 1993 *in* Moreira *et al.*, 2009) e/ou origem antrópica, como consequência das actividades humanas, levando ao aumento das concentrações em metais em águas fluviais (Vijver *et al.*, 2008 *in* Moreira *et al.*, 2009).

Sabendo que a Ribeira de Moinhos se encontra localizada perto de uma zona muito industrializada, é muito importante fazer o estudo de quantificação relativamente às concentrações dos metais pesados.

O chumbo pode representar uma ameaça para o ambiente, uma vez que ao entrar em contacto com o solo torna-se um possível contaminante para as águas subterrâneas e superficiais (CCME, 1999a). Pode ser utilizado na produção de diversos materiais como o vidro e a cerâmica, encontrando-se muitas vezes associado a produtos agrícolas como os fertilizantes. Existem ainda mais algumas fontes que podem contribuir para o aumento deste elemento, como águas residuais, inceneração de resíduos, dejectos de animais e esgotos municipais (Nriagu e Pacyna, 1989 *in* CCME, 1999a). Fontes biogénicas como hidrocarbonetos naturais também podem contribuir para o aumento dos teores de chumbo (Laube, 1995 e Environment Canada, 1996 *in* CCME, 1999a).

O cobre pode ser utilizado em diversos materiais como condutores eléctricos, equipamentos hidráulicos e encontra-se muitas vezes associado a pesticidas e fungicidas que podem ser usados essencialmente na agricultura (CCME, 1999b).

O crómio é usado maioritariamente na indústria metalúrgica (CCME, 1999c).

O zinco forma combinações estáveis com muitas substâncias orgânicas, incluindo ácidos húmicos. É usado principalmente para a indústria automóvel e construção. Pode ser usado para o fabrico de bronze e latão. O óxido de zinco pode ser usado no fabrico de pneus e produtos de borracha (CCME, 1999D).

Na análise da concentração de metais pesados deve ter-se em consideração a textura dos sedimentos, uma vez que os metais pesados tendem a associar-se às partículas mais finas por estas apresentarem maior superfície de adsorção (Nombela, 1994 *in* Cruces, 2001). Como os metais pesados exibem maior afinidade com as fracções finas (silte e argila), é necessário recorrer a uma normalização para minimizar o efeito textural. Neste trabalho usou-se o alumínio (Al) como normalizador geoquímico que além de ser um elemento conservativo é um dos principais constituintes dos aluminossilicatos,

que por sua vez, são uma das principais fases de transporte de metais traço (Corredeira *et al.*, 2008 in Moreira *et al.*, 2009).

Para compreender a origem destes elementos na Ribeira de Moinhos, foi necessário calcular o factor de enriquecimento de acordo com a seguinte expressão:

$$FE = \left(\frac{[Metal]}{[Al]} \right)_{Amostra} / \left(\frac{[Metal]}{[Al]} \right)_{Padrão}$$

As concentrações dos metais foram comparadas com padrões internacionais. Dos vários existentes na bibliografia (Tabela C.4 em anexo) escolheu-se o *Average Shale* (sedimentos finos) e *Sandstone* (arenito) (Salomons e Förstner, 1984), tendo-se definido que as amostras com %Al>5 serão comparadas com o padrão *Average Shale* e as amostras com %Al<5 com o padrão *Sandstone* (Tabela IV. 2).

Tabela IV. 2 – Valores de metais e As para as amostras da Ribeira de Moinhos e dos padrões internacionais (Salomons e Förstner, 1984).

Elementos	Unidades	RM6	RM7	RM21	RM23	RM24	Average shale ^c	RM5	RM9	RM17	RM18	RM19	RM22	Sandstone ^f
Silício (Si)	%	21.52	13.53	16.23	15.27	21.59	27.30	35.70	6.13	31.88	32.27	18.71	32.52	32.70
Alumínio (Al)	%	5.41	5.73	5.60	5.10	5.13	8.00	4.10	1.69	2.81	2.72	2.84	3.24	4.30
Crómio (Cr)	mg/Kg	70	60	80	50	40	90	50	30	40	10	10	40	35
Níquel (Ni)	mg/Kg	30	40	40	30	20	68	10	10	10	10	10	10	9
Cobre (Cu)	mg/Kg	20	30	40	30	20	45	30	20	5	10	5	20	30
Zinco (Zn)	mg/Kg	60	260	240	190	110	95	40	90	40	60	70	110	30
Arsénio (As)	mg/Kg	6	15	9	2.5	2.5	13	5	2.5	2.5	2.5	2.5	5	1
Chumbo (Pb)	mg/Kg	14	37	64	2.5	6	20	46	8	12	10	2.5	11	10
^c Turekian e Wedepohl (1961)								^f Bowen (1979) depois Wedepohl (1968, 1969, 1974)						

Os intervalos do factor de enriquecimento definiram-se de acordo com Birth, (2003 in Chen *et al.*, 2007):

- FE<1 – não há enriquecimento;
- 1<FE<3 – ligeiro enriquecimento;
- 3<FE<5 – enriquecimento moderado;
- 5<FE<10 – enriquecimento moderadamente grave;
- 10<FE<25 – enriquecimento grave;
- 25<FE<50 enriquecimento muito grave;
- EF>50 – enriquecimento extremamente grave.

Na Tabela IV. 3 encontram-se os factores de enriquecimento dos elementos normalmente considerados de origem antrópica.

Tabela IV. 3 – Factores de enriquecimento calculados para as amostras da Ribeira de Moinhos; Verde – não há enriquecimento; Amarelo – ligeiro enriquecimento; Laranja – enriquecimento moderado; Vermelho – enriquecimento moderadamente grave (adaptado de Birth, 2003 *in* Chen *et al.*, 2007).

Estação	Si (%)	Al (%)	Cr (mg/Kg)	Cu (mg/Kg)	Pb (mg/Kg)	Zn (mg/Kg)	Ni (mg/Kg)	As (mg/Kg)	FE Cr	FE Cu	FE Pb	FE Zn	FE Ni	FE As
RM5	35.70	4.10	50	30	46	40	10	5	1.50	1.05	4.82	1.40	0.55	5.24
RM6	21.52	5.41	70	20	14	60	30	6	1.15	0.66	1.03	0.93	0.65	0.68
RM7	13.53	5.73	60	30	37	260	40	15	0.93	0.93	2.58	3.82	0.82	1.61
RM9	6.13	1.69	30	20	8	90	10	2.5	2.18	1.70	2.04	7.64	2.83	6.37
RM17	31.88	2.81	40	5	12	40	10	2.5	1.75	0.26	1.84	2.04	1.70	3.83
RM18	32.27	2.72	10	10	10	60	10	2.5	0.45	0.53	1.58	3.16	1.76	3.95
RM19	18.71	2.84	10	5	2.5	70	10	2.5	0.43	0.25	0.38	3.53	1.68	3.78
RM21	16.23	5.60	80	40	64	240	40	9	1.27	1.27	4.57	3.61	0.84	0.99
RM22	32.52	3.24	40	20	11	110	10	5	1.52	0.89	1.46	4.87	1.48	6.64
RM23	15.27	5.10	50	30	2.5	190	30	2.5	0.87	1.05	0.20	3.14	0.69	0.30
RM24	21.59	5.13	40	20	6	110	20	2.5	0.69	0.69	0.47	1.80	0.46	0.30

Comparando os resultados obtidos para os metais nas amostras RM6, RM7, RM21, RM23 e RM24 verifica-se que se encontram maioritariamente abaixo dos valores de referência (*Average Shale*) (Tabela IV. 2). Embora as concentrações em Cr, Cu e Ni das amostras não excedam o valor de referência, após a normalização textural, verifica-se um enriquecimento ligeiro em Cr na amostra RM6, em Cr e Cu na amostra RM21 e em Cu na amostra RM23 (Tabela IV. 3).

No caso do Zn, as amostras analisadas excedem o valor de referência, encontrando-se muito acima dos 95 mg/kg, com excepção da amostra RM6 (60 mg/kg). Esta não apresenta enriquecimento, ao contrário das restantes amostras que exibem factores de enriquecimento entre 1.8 (ligeiro enriquecimento) e 3.6 (enriquecimento moderado) (Tabela IV. 3).

Relativamente ao As, apenas a amostra RM7 ultrapassa ligeiramente a concentração comparativamente ao *Average shale*, sendo também a única que exhibe factor de enriquecimento superior a 1.

As concentrações de Pb nas amostras analisadas são variáveis, traduzindo factores de enriquecimento entre 0.2 e 4.6, existindo amostras sem enriquecimento até amostras com enriquecimento moderado. O valor máximo do factor de enriquecimento em Pb corresponde à amostra RM21, com concentração de 64 mg/kg.

As amostras RM5, RM9, RM18, RM19 e RM22 foram comparadas com os valores de referência de outro padrão internacional (*Sandstone*) (Tabela IV. 2).

Relativamente ao Cr, apenas as amostras RM18 e RM19 apresentam concentrações abaixo do limite de detecção, exibindo por isso, factores de enriquecimento baixos. As restantes amostras com concentrações de 30-50 mg/kg, apresentam enriquecimento ligeiro em Cr (FE entre 1.2 e 2.2). Constatou-se que todas as amostras têm uma concentração em Ni de 10 mg/kg, bastante semelhante ao valor de referência (9 mg/kg), aferindo-se assim que se encontram ligeiramente enriquecidas (FE entre 1.5 e 2.8), à excepção de RM5 (FE=0.6).

A concentração de Cu nas amostras é igual ou inferior ao valor de referência, à excepção da amostra RM5 e RM9, que apresentam um ligeiro enriquecimento, com factores de enriquecimento de 1.1 e 1.7, respectivamente.

Relativamente ao Zn, todas as amostras se encontram acima do limite de referência (30 mg/kg), e enriquecidas com factor de enriquecimento ligeiro a moderadamente grave (FE entre 1.4 e 7.6).

A concentração de As, encontra-se acima do limite de referência do padrão *sandstone*, traduzindo factores de enriquecimento entre 3.8 e 6.6, indicando enriquecimento moderado a gravemente moderado.

A amostra RM5 tem uma concentração em Pb superior à do padrão *sandstone* e um factor de enriquecimento mais elevado de 4.8. Contudo, todas as amostras, à excepção da RM19 (FE=0.4) se encontram enriquecidas.

As concentrações obtidas para os metais pesados e As foram comparadas com os teores estabelecidos para os diferentes graus de contaminação do anexo III da portaria 1450/2007 do Diário da República, 1ª série nº217, de 12 de Novembro (Tabela IV. 4 e Tabela IV. 5).

Tabela IV. 4 – Tabela com classificação de materiais de acordo com o grau de contaminação: metais (mg/kg) – de acordo DC-DR 141, 1995/21 com o anexo III da Portaria 1450/2007 do Diário da República, 1ª série nº217, de 12 de Novembro.

Elementos	Unidades	Classe 1	Classe 2	Classe 3	Classe 4	Classe 5
		Limpa	Pouco contaminada	Moderadamente contaminada	Contaminada	Muito contaminada
As	mg/kg	<20	20-50	50-100	100-500	>500
Cd	mg/kg	<1	1-3	3-5	5-10	>10
Cr	mg/kg	<50	50-100	100-400	400-1000	>1000
Cu	mg/kg	<35	35-150	150-300	300-500	>500
Hg	mg/kg	<0.5	0.5-1.5	1.5-3.0	3.0-10	>10
Pb	mg/kg	<50	50-150	150-500	500-1000	>1000
Ni	mg/kg	<30	30-75	75-125	125-250	>250
Zn	mg/kg	<100	100-600	600-1500	1500-5000	>5000
Sum PCB	ug/kg	<5	5-25	25-100	100-300	>300
Sum PAH	ug/kg	300	300-2000	2000-6000	6000-20000	>20000
HCB	ug/kg	<0.5	0.5-2.5	2.5-10	18537	>50

Tabela IV. 5 – Cada uma das classes referidas na tabela anterior se encontra associada a seguinte forma de eliminação dos dragados de acordo com o anexo III da Portaria 1450/2007 do Diário da República, 1ª série nº217, de 12 de Novembro.

Classe 1: Material dragado limpo	Pode ser depositado no meio aquático ou repostado em locais sujeitos a erosão ou utilizado para alimentação de praias sem normas restritivas.
Classe 2: Material dragado com contaminação vestigiária	Pode ser imerso no meio aquático tendo em atenção as características do meio receptor e o uso legítimo do mesmo.
Classe 3: Material dragado ligeiramente contaminado	Pode ser utilizado para terraplenos ou no caso de imersão necessita de estudo aprofundado do local de deposição e monitorização posterior do mesmo.
Classe 4: Material Dragado Contaminado	Preposição em terra, em local impermeabilizado, com a recomendação de posterior cobertura de solos impermeáveis.
Classe 5: Material muito contaminado	Idealmente não deverá ser dragado e em caso imperativo, deverão os dragados ser encaminhados para tratamento prévio e ou deposição em aterro de resíduos devidamente autorizado, sendo proibida a sua imersão.

Os sedimentos da Ribeira de Moinhos variam entre classe 1 (limpa) – Material dragado limpo e classe 2 (pouco contaminada) – Material dragado com contaminação vestigiária (Tabela IV. 6). São sedimentos que de acordo com o estabelecido nesta portaria não apresentam teores considerados graves. No entanto, é de salientar que de todas as amostras, a RM21 é a que se encontra mais enriquecida em todos os metais excepto em As.

Tabela IV. 6 – Resultados de comparação dos teores de metais e As dos sedimentos da Ribeira de Moinhos de acordo com o anexo III da Portaria 1450/2007 do Diário da República, 1ª série nº217, de 12 de Novembro; as cores encontram-se de acordo com a classificação da portaria.

Estação	Cr (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Ni (mg/kg)	As (mg/kg)
RM5	50	30	46	40	10	5
RM6	70	20	14	60	30	6
RM7	60	30	37	260	40	15
RM9	30	20	8	90	10	2.5
RM17	40	5	12	40	10	2.5
RM18	10	10	10	60	10	2.5
RM19	10	5	2.5	70	10	2.5
RM21	80	40	64	240	40	9
RM22	40	20	11	110	10	5
RM23	50	30	2.5	190	30	2.5
RM24	40	20	6	110	20	2.5

Os metais pesados e As foram ainda comparados com os valores de fundo propostos nas Normas de Ontário (norma internacional para a região de Ontário) (Tabela IV. 7). Estes valores de fundo variam não só com o tipo de solo/sedimento mas também com o uso que se pretende dar ao solo/sedimento. Os valores padrão dos metais são muito mais baixos para os sedimentos do que para os solos (uso industrial e urbano).

Tabela IV. 7 – Valores padrão para solos/sedimentos que se encontram a 30 m de massas hídricas superficiais (adaptado da tabela 9 de *Ontario Ministry of the Environment*, 2011).

Elementos	Solos ($\mu\text{g/g}$)	Sedimentos ($\mu\text{g/g}$)
	Industriais e Urbanos	Para todos os tipos de uso
Arsénio	18	6
Chumbo	120	31
Níquel	82	16
Zinco	290	120
Cobre	92	16
Crómio	70	26

No que respeita aos valores padrão para os sedimentos verifica-se que para o As nenhuma das amostras excede os limites de referência, à excepção da RM7 e RM21. Para o Pb, apenas três amostras excedem os valores propostos para os sedimentos (RM5, RM7 e RM21). Relativamente ao Ni, existem algumas amostras que excedem o valor de referência, nomeadamente a RM6, RM7, RM21, RM23 e RM24. No que diz respeito ao Zn há três amostras a exceder o valor padrão: RM7, RM21 e RM23. Relativamente ao Cu, quase todas as amostras excedem o valor de referência excepto a RM17, RM18 e RM19. O mesmo acontece com o Cr, com quase todas as amostras a exceder os valores de referência, à excepção de RM18 e RM19 (Tabela IV. 8). Os valores de referência propostos para os solos não são excedidos em nenhuma das amostras.

Tabela IV. 8 – Resultados de comparação dos teores de metais e As dos sedimentos da Ribeira de Moinhos de acordo com os sedimentos das normas de Ontário (*Ontario Ministry of the Environment*, 2011).

Estação	Cr (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Ni (mg/kg)	As (mg/kg)
RM5	Excede	Excede	Excede	Não excede	Não excede	Não excede
RM6	Não excede	Excede	Não excede	Não excede	Excede	Não excede
RM7	Excede	Excede	Excede	Excede	Excede	Excede
RM9	Excede	Excede	Não excede	Não excede	Não excede	Não excede
RM17	Excede	Não excede	Não excede	Não excede	Não excede	Não excede
RM18	Não excede	Não excede	Não excede	Não excede	Não excede	Não excede
RM19	Não excede	Não excede	Não excede	Não excede	Não excede	Não excede
RM21	Excede	Excede	Excede	Excede	Excede	Excede
RM22	Excede	Excede	Não excede	Não excede	Não excede	Não excede
RM23	Excede	Excede	Não excede	Excede	Excede	Não excede
RM24	Excede	Excede	Não excede	Não excede	Excede	Não excede

3. COMPOSTOS ORGÂNICOS

A análise preliminar efectuada aos sedimentos relativamente aos compostos orgânicos voláteis revelou valores nulos, permitindo aferir que as amostras não apresentam estes compostos.

Os resultados das análises efectuadas à amostra RM5 no laboratório *AlControl* encontram-se na Tabela C. 5 (Anexo). Os valores dos metais medidos neste laboratório diferem dos obtidos no laboratório *Actlabs*, sendo de uma maneira geral os valores do primeiro mais baixos do que os obtidos no segundo (Tabela IV. 9 e Figura IV. 38).

Tabela IV. 9- Tabela com os resultados da análise geoquímica efectuada à amostra RM5 nos laboratórios *Alcontrol* e *Actlabs*.

Análises químicas da amostra de sedimento RM5 - <i>Alcontrol</i>			Análises químicas da amostra de sedimento RM5 - <i>Actlabs</i>	
Elementos	(mg/kg)	%	(mg/kg)	%
Alumínio	12000	1.2	-	4.10
Arsénio	6.2	-	1	-
Crómio	12	-	50	-
Cobalto	3.1	-	6	-
Cobre	7.7	-	30	-
Níquel	8.5	-	10	-
Silício	1500	1.5	-	35.70
Ferro	23000	2.3	-	1.65
Zinco	36	-	40	-
Enxofre	9000	-		
Fenóis	(µg/kg)			
m e p cresol	2600			
Total cresóis	2600			
Fenol	100			

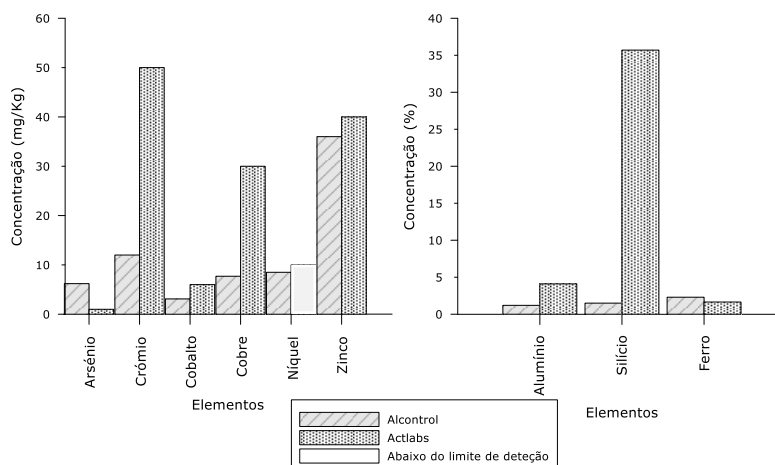


Figura IV. 38 – Diferença entre valores obtidos nos dois laboratórios para alguns elementos analisados.

Estas diferenças nos resultados podem resultar do método analítico usado na análise das amostras. Assim, não realizaram comparações entre os valores obtidos nos dois laboratórios, tendo-se optado pelos valores fornecidos pela *Actlabs* no que respeita aos metais pesados, e pela *Alcontrol* apenas para os compostos orgânicos (Tabela IV. 9).

Relativamente aos compostos detectados (fenol e m e p cresol), sabe-se que muito provavelmente a sua origem deve ser antrópica.

O fenol, também designado por hidroxibenzeno, é incolor e cristalino, apresenta um odor característico e é solúvel em água e solventes orgânicos (Michalowicz *et al.*, 2006). Os fenóis e os seus derivados existem naturalmente no ambiente ou devido a actividades humanas. De acordo com Swarts *et al.* (1998 *in* Michalowicz *et al.*, 2006), alguns fenóis podem formar-se por processos naturais durante a decomposição da matéria orgânica. Estes compostos estão relacionados com diversas actividades químicas como a produção de alquifenóis, cresóis, xilenofenóis (Bobranski, 1973 *in* Michalowicz *et al.*, 2006), produção de petróleo e com a indústria metalúrgica (Bruce *et al.*, 1987 *in* Michalowicz *et al.*, 2006) indústria de polímeros, geração de produtos industriais, componentes de tintas e outras substâncias orgânicas como a produção de pesticidas e esgotos municipais (Jaromir *et al.*, 2005 *in* Michalowicz *et al.*, 2006). Estes componentes podem ser obtidos ainda através de reacções entre clorobenzeno e hidróxido de sódio, oxidação do tolueno e síntese de benzeno e propileno (Michalowicz *et al.*, 2006).

Os cresóis podem ocorrer como três isómeros: ortocresol (o-cresol), metacresol (m-cresol), paracresol (p-cresol), ou em mistura m e p cresol (m/p cresol) (CETESB, 2015). Encontram-se distribuídos amplamente na natureza ocorrendo, por exemplo, em plantas, carvão e petróleo (UNEP, 2015). São emitidos a partir da combustão do carvão e de refinarias de petróleo. Podem ser originados também a partir da oxidação do tolueno. A maioria dos cresóis utilizam-se como intermediários nos processos químicos que levam à produção de antioxidantes e pesticidas (UNEP, 2015). A mistura isomérica m e p cresol é também utilizada como um solvente para a produção de esmaltes (UNEP, 2015). Os cresóis constituem perigo para a saúde humana e para o ambiente (UNEP, 2015).

É pois provável, que estes compostos aparecem nos sedimentos muito provavelmente devido à proximidade com a zona industrial, onde ocorrem muitas das actividades descritas anteriormente. A legislação Portuguesa ainda não contempla valores de referência referentes a estes compostos.

O projecto CETESB – GTZ (CETESB, 2015), no âmbito da concretização de um manual de gestão de áreas contaminadas, usou como padrão a Norma Holandesa de valores de qualidade do solo e águas subterrâneas (Tabela IV. 10).

Tabela IV. 10 – Tabela adaptada da lista holandesa de valores de qualidade do solo e da água subterrânea – Valores STI (CETESB, 2015)

Concentração em peso seco (mg/kg)			
Valores referenciais para solo, considerando-se um teor de argila e matéria orgânica de 0%			
Elementos	Valor de Referência (S ¹)	Valor de Alerta (T ²)	Valor de intervenção (I ³)
Fenol	0.01	4.0	8.0
Cresol (Somatório)	-	0.5	1.0
Valores referenciais para solo, considerando-se um teor de argila de 25% e matéria orgânica de 10%			
Fenol	0.05	20.0	40.0
Cresol (Somatório)	-	2.5	5.0

Tendo em conta o valor da matéria orgânica desta amostra (RM5=5.64%), optou-se por efectuar a comparação com os valores referência para solos com teores de matéria orgânica de 10%. Verifica-se que o valor de fenol obtido na amostra RM5 (0.1 mg/kg) é o dobro do valor de referência mas é bastante mais baixo os valores de alerta (T) e de intervenção (I). No que diz respeito aos cresóis, a amostra RM5 (2.6 mg/kg) excede ligeiramente o valor de alerta (T).

De acordo com as Normas Ontário, os valores admitidos relativamente ao fenol para solos residenciais, industriais e comerciais é de 0.5 µg/g, que é o mesmo que 0.5 mg/kg, encontram-se a amostra RM5 abaixo do limite de referência ou de fundo.

S¹ Indica um nível de qualidade do solo que permite considerá-los limpos, podendo ser usado para qualquer finalidade.

T² Corresponde a um valor médio entre S e I.

I³ Indica um nível de qualidade do solo acima do qual existem riscos para a saúde humana e para o ambiente.

4. CARACTERÍSTICAS DO HIDROSSOMA DA RIBEIRA DE MOINHOS

As características físico-químicas da massa de água da Ribeira de Moinhos são controladas, entre outros por diversos factores climáticos, e por isso sazonais. A precipitação é um factor importante, uma vez que influencia a entrada de água doce na Ribeira. A ocorrência de galgamento da barreira arenosa é outro factor, provocando entrada de água salgada. A temperatura atmosférica que influencia de forma directa a evaporação e a temperatura da massa de água. O vento pode contribuir para uma agitação da coluna de água, impossibilitando a estratificação vertical. Por outro lado a influência antrópica, nomeadamente a existência de uma zona industrial nas proximidades, pode também condicionar as características da massa de água.

Os valores dos parâmetros físico químicos da água obtidos *in situ*, encontram-se em anexo na Tabela C.6.

4.1. PARÂMETROS FÍSICOS

4.1.1. TEMPERATURA

A temperatura é uma medida da intensidade de calor armazenado num dado volume de água. Depende essencialmente da radiação solar, sendo a grande maioria do calor absorvido directamente pela água (Wetzel, 1993). Ocorre alguma transferência de calor do ar atmosférico e dos sedimentos, mas a profundidades reduzidas esta transferência é menor quando comparada com a absorção directa. A entrada de calor no meio dá-se ainda por outros processos: condensação do vapor de água à superfície da água, transferência de calor de fontes terrestres via precipitação, escorrência superficial e entradas de água subterrânea. As perdas de calor no meio ocorrem por processos de condução específica do calor para atmosfera, e em menor grau para os sedimentos, por evaporação, e por efluentes, especialmente os superficiais.

No decorrer dos períodos mais quentes do ano as águas superficiais são aquecidas (grande parte por radiação solar) mais rapidamente do que se dá a distribuição do calor por mistura da água. À medida que a água superficial aquece e se torna menos densa, a resistência térmica à mistura aumenta (Wetzel, 1993).

Wetzel (1993) definiu três zonas numa massa de água de estratificada (Figura IV. 39):

- *Epilimnion* – um estrato superior de água menos densa, mais ou menos uniformemente aquecida; possui alguma turbulência;
- *Hipolimnion* – o estrato inferior das águas mais densas e mais frias, que são subjacentes ao *epilimnion*;
- *Metalimnion* – o estrato intermédio de alterações térmicas acentuadas situado entre o *epilimnion* e o *hipolimnion*.

A termoclina é a faixa de taxa máxima de variação da temperatura, coincidente com o *metalimnion*.

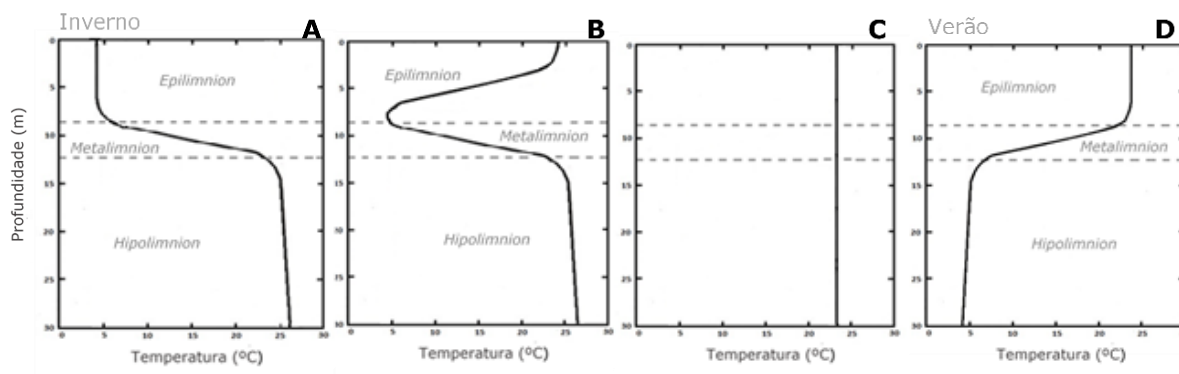


Figura IV. 39 – Perfis da variação da temperatura em profundidade num corpo aquoso ao longo do ano (A a D) (adaptado de Wetzel, 1993 e de Freitas e Ferreira, 2004).

A temperatura da água à superfície na primeira campanha de campo realizada no Inverno (Março de 2014) variou entre os 15.2°C e os 19.6°C, reflectindo variação da temperatura do ar ao longo do dia, à excepção da estação RM11 com 12.5°C porque se situava numa zona de caniços muito abrigada da luz solar (Figura IV. 40A).

A terceira campanha de campo foi realizada no Verão (Junho de 2014), sendo por isso expectáveis valores de temperatura mais elevados. Esta foi medida não só a superfície como ao longo da coluna de água. Os valores à superfície variam entre 22.5°C e 26.6°C e em profundidade entre 21.9°C e 22.6°C, sendo as variações verticais inferiores a 1°C; a coluna de água é praticamente homogénea no que respeita à temperatura por ser de pequena profundidade (Figura IV. 40B). As estações RM13 e RM14 foram medidas ao início da tarde (13h) e numa coluna de água consideravelmente baixa (0.15m e 0.50m), permitindo de uma maneira geral o aquecimento da água, potenciando valores acima dos 25°C. Comparando os valores da temperatura na estação RM2 na primeira campanha (16.6°C) com os da segunda campanha, esta última apresenta temperatura mais elevada à superfície (23.7°C) (Figura IV. 40B).

Na quarta campanha de campo (Outubro de 2014), mediu-se novamente a temperatura à superfície e ao longo da coluna de água. Apesar de se ter realizado já no Outono, os valores observados foram relativamente elevados para a época do ano por aquele ter sido um mês anormalmente quente. Os valores da temperatura à superfície oscilaram entre os 19.6°C e os 23°C e em profundidade entre 19.2°C e 20.9°C, ocorrendo variações verticais inferiores a 2°C (Figura IV. 40C). No entanto, devido à pouca profundidade da Ribeira não ocorrem alterações significativas da temperatura ao longo da coluna de água, verificando-se apenas alguma variação nas medições realizadas pela manhã ou pela tarde, sugerindo que este parâmetro reflecte as variações normais da temperatura ao longo do dia. Comparando os valores da temperatura na estação RM1B à superfície, com os da RM1 da primeira campanha (16.6°C), constata-se que a

temperatura é bastante mais elevada (21.5°C). Mas de uma maneira geral, nas estações RM13, RM14, RM16 e RM17 os valores obtidos no Verão são mais elevados ao longo da coluna de água, do que os valores obtidos nas estações equivalentes RM13A, RM14A, RM16A e RM17A referentes ao Outono, que são ligeiramente mais baixos.

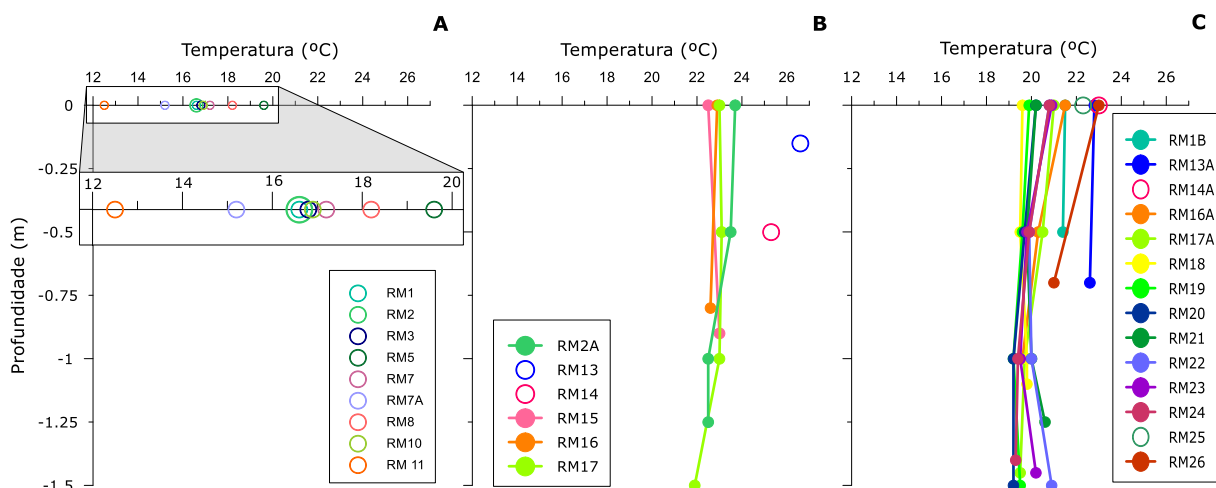


Figura IV. 40 - Variação da temperatura à superfície e ao longo da coluna de água no corpo aquoso da Ribeira de Moinhos. A – 1ª campanha de campo (21/03/2014), B – 3ª campanha de campo (07/07/2014), C – 4ª campanha de campo (16/10/2014).

4.1.2. TURBIDEZ

A turbidez é um parâmetro físico que mede o total de sólidos em suspensão e pode ser registada directamente recorrendo um turbidímetro ou indirectamente usando um disco de *Secchi* de forma a avaliar a capacidade de penetração da luz na coluna de água. A turbidez da água aumenta com o aumento do teor de partículas sólidas em suspensão. Neste trabalho recorreu-se ao disco de *Secchi*, que avalia a turbidez de forma indirecta. Na Figura IV. 41A e B encontra-se representado o plano de água da Ribeira de Moinhos com a profundidade da coluna de água e a profundidade de observação do disco de *Secchi* para as duas campanhas em que se efectuou a medição.

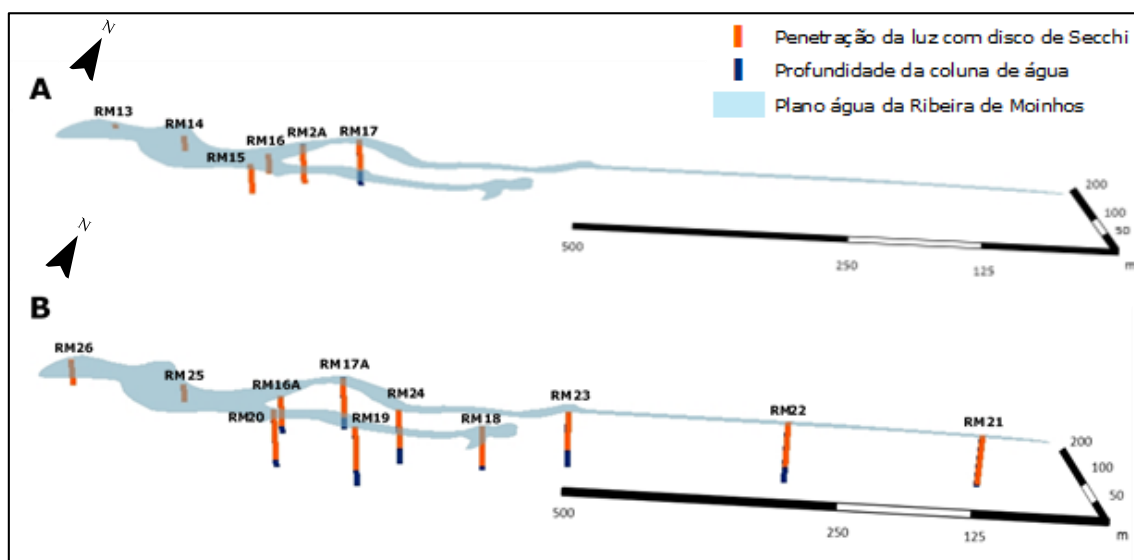


Figura IV. 41 – Plano de água da Ribeira de Moinhos com a variação da profundidade da coluna de água e profundidade de penetração da luz avaliada com o Disco de *Secchi*; A – 3ª campanha de campo (07/07/2014); B – 4ª campanha de campo (16/10/2014) (sobreelevação vertical 30x).

Tanto na terceira como na quarta campanha existem estações com maior penetração de luz do que outras, muito provavelmente devido à maior ou menor presença de material vegetal e partículas minerais em suspensão. A existência de partículas em suspensão pode dever-se a alguns factores como: a entrada de água oceânica para o interior da Ribeira que além de subir o nível de água, pode causar alguma agitação do fundo; a precipitação; e o vento. Na terceira campanha de campo observou-se que a profundidade de penetração da luz coincidia praticamente com a profundidade total da coluna de água (Figura IV. 41A e Figura IV. 42A). Nesta campanha as estações medidas localizaram-se maioritariamente na zona da embocadura, ao contrário da quarta campanha que se situaram por quase todo o plano de água (Figura IV. 41B e Figura IV. 42B). As campanhas diferem, mesmo nas estações equivalentes, uma vez que a entrada de água e a precipitação podem fazer variar o nível de água, bem como o vento que pode influenciar a agitação na coluna de água. No campo verificou-se em ambas as campanhas que o fundo da Ribeira contém bastante vegetação em degradação, chegando a visualizar-se a libertação de bolhas de metano.

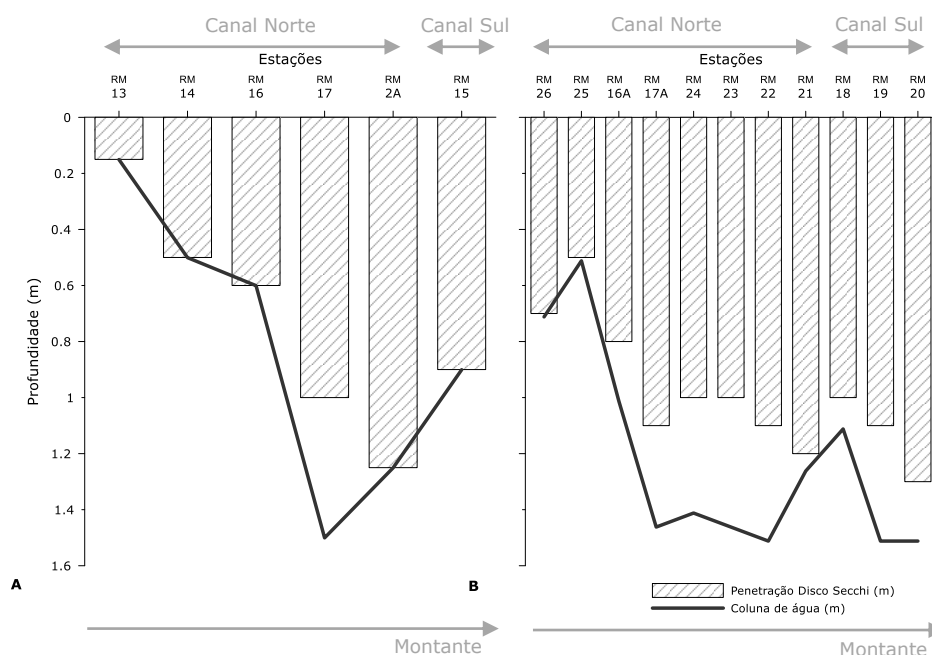


Figura IV. 42 – Variação da profundidade da coluna de água na Ribeira de Moinhos e profundidade de penetração da luz avaliada com o disco de Secchi; A – 3ª campanha de campo (07/07/2014); B – 4ª campanha de campo (16/10/2014).

4.2. PARÂMETROS QUÍMICOS

Segundo Mendes e Oliveira (2004), os principais factores que determinam a natureza química das águas são:

- Distância ao oceano, cuja influência é traduzida pela entrada e saída de água salgada pela foz, introduzindo Na^+ , Mg^{+2} , SO_4^{-2} , Cl^- ;
- Clima e vegetação da bacia hidrográfica, factores reguladores da erosão e da solubilização de espécies químicas diversas, cuja concentração nas águas dependerá da intensidade de processos como a evaporação e a evapotranspiração;
- Natureza litológica da região e zona atravessada pela linha de água;
- Vegetação terrestre presente, que devido à sua produtividade pode produzir manta morta, e resíduos de animais e vegetais que, ao serem transportados e diluídos na água, determinam o teor de carbono orgânico e espécies químicas azotadas (NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+), proteínas e produtos da sua hidrólise;
- Vegetação aquática que, devido à sua produtividade, também regula os teores em espécies químicas azotadas e fosfatadas, o pH, o oxigénio dissolvido, os carbonatos e outros parâmetros sensíveis às condições de potencial redox (Fe, Mn, etc.).

Assim, Mendes e Oliveira (2004), afirmam que a composição química das águas naturais é muito mais variável no caso de pequenas bacias hidrográficas (<100 km²) do que em grandes bacias, onde a composição é muito mais constante.

4.2.1. SALINIDADE E CONDUTIVIDADE

Salinidade é o termo químico correcto para a composição iónica da água doce. Corresponde por definição à massa total de sais dissolvidos por quilograma de água, depois de todo o carbonato ter sido convertido em óxido, todos os brometos e iodetos terem sido substituídos pelo cloro e toda a matéria orgânica ter sido oxidada (Ivanoff, 1972 *in* Cruces, 2001).

De acordo com Wetzel (1993), a composição iónica da água doce depende fundamentalmente das soluções diluídas de bases e dos compostos alcalinos do solo, em particular bicarbonatos, carbonatos, sulfatos e cloretos. Este autor defende ainda que as concentrações dos quatro catiões mais importantes, cálcio (Ca^{2+}), magnésio (Mg^{2+}), sódio (Na^+), potássio (K^+), e dos quatro aniões mais importantes, bicarbonato (HCO_3^-), carbonato (CO_3^{2-}), sulfato (SO_4^{2-}), e cloro (Cl^-), constituem normalmente a salinidade iónica total da água.

A salinidade resulta das contribuições iónicas provenientes da lixiviação do solo e da escorrência proveniente da bacia de drenagem, da precipitação atmosférica, e ainda do balanço entre a evaporação e a precipitação (Wetzel, 1993).

Barnes (1980) assume que valores de salinidades inferiores a 5 correspondem ao domínio das águas doces; o domínio das águas salobras encontra-se entre 5 e 20; e o domínio das águas salinas tem valores maiores que 20. A classificação proposta por Cowardin *et al.*, (1985) estabelece seis domínios relativamente à salinidade (Tabela IV. 11).

A condutividade eléctrica de uma água permite avaliar, de uma forma rápida e global, o seu grau de mineralização (Mendes e Oliveira, 2004). Sendo a condutividade eléctrica a capacidade de determinada solução conduzir electricidade, esta depende claramente da salinidade, já que quanto mais baixa for a salinidade, maior será a resistência ao fluxo eléctrico, e por consequência, menor será a condutividade eléctrica da água (Ferreira, 2006).

Tabela IV. 11 – Tabela de classificação da salinidade de acordo com Cowardin *et al.* (1985) e Barnes (1980).

Cowardin <i>et al.</i> , (1985)		Barnes (1980)	
Ambiente	Salinidade	Ambiente	Salinidade
Doce	0-0.5	Doce	<5
Oligohalina	0.5-5		
Mesohalina	5-18	Salobra	5-20
Polihalina	18-30		
Euhalina	30-40	Salina	>20
Hiperhalina	>40		

A salinidade à superfície na primeira campanha situava-se abaixo de 2, classificando-se a água de acordo com Barnes (1980) como doce e segundo Cowardin *et al.* (1985) como doce a oligohalina. Na desembocadura os valores encontravam-se mais elevados, entre 0.9 e 2 (águas oligohalinas), existindo uma diminuição para montante tornando-se mais doces (0.3). Nas estações RM7 e RM7A, situadas no cançal húmido da planície aluvial, ocorreram valores ligeiramente mais elevados de 1.7 e 1.8, os quais se devem, muito provavelmente, a evaporação, que por sua vez conduz a uma concentração mais elevada de sais (Figura IV. 43A).

Relativamente à condutividade eléctrica é possível verificar que os valores se encontram concordantes com os da salinidade (Figura IV. 44A), onde valores baixos de salinidade conduzem a valores baixos de condutividade e vice-versa. Estes variam entre 2.1 e 3.6 mS/cm na desembocadura e entre 1 e 1.2 mS/cm a montante.

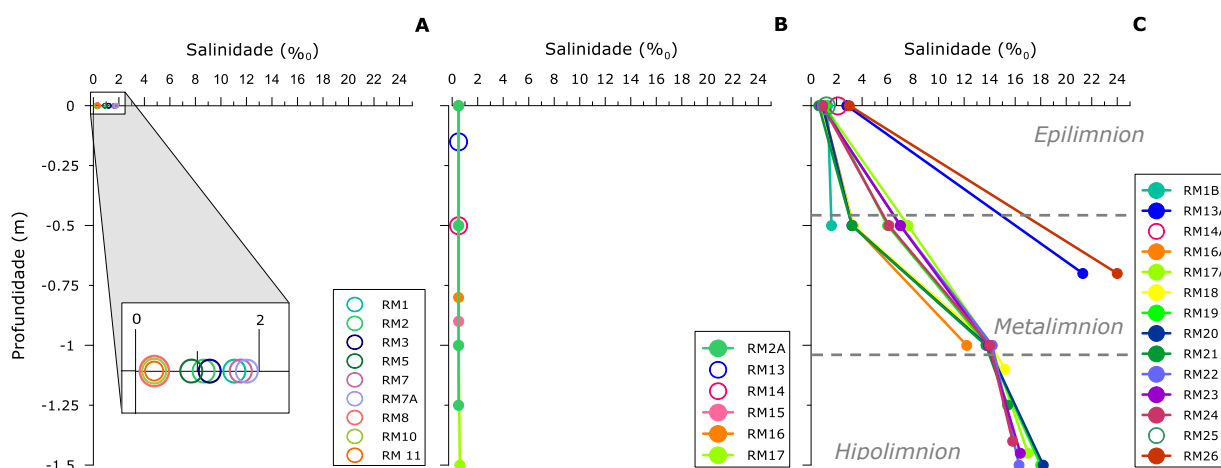


Figura IV. 43 – Variação da salinidade à superfície e ao longo da coluna de água no corpo aquoso da Ribeira de Moinhos. A – 1ª campanha de campo (21/03/2014), B – 3ª campanha de campo (07/07/2014), C – 4ª campanha de campo (16/10/2014).

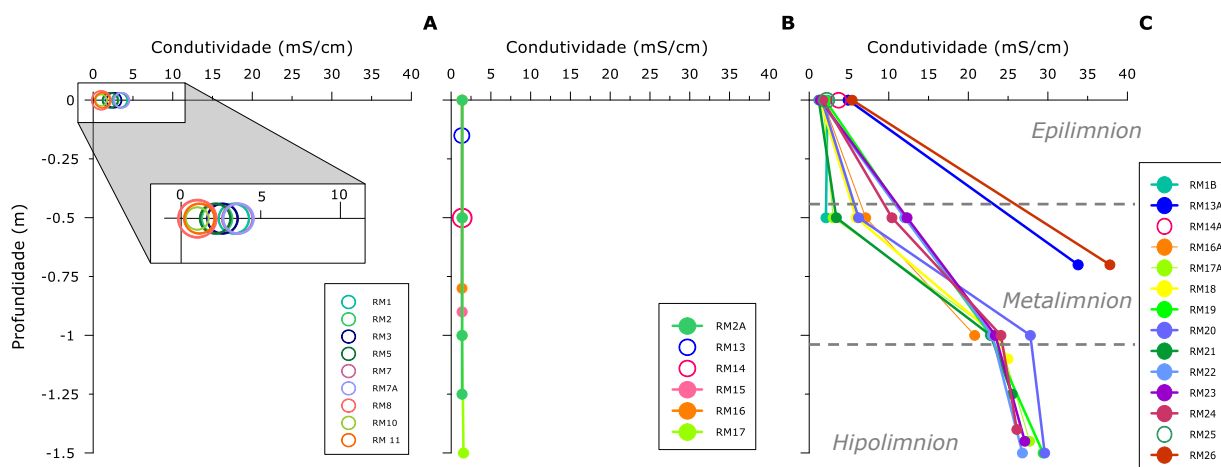


Figura IV. 44 – Variação da condutividade eléctrica à superfície e ao longo da coluna de água no corpo aquoso da Ribeira de Moinhos. A – 1ª campanha de campo (21/03/2014), B – 3ª campanha de campo (07/07/2014), C – 4ª campanha de campo (16/10/2014).

Na terceira campanha de campo a salinidade foi medida ao longo da coluna de água, e à superfície. Todas as estações apresentam valores de 0.5 ao longo de todo o hidrossoma, permitindo concluir que não houve entrada de água salgada no sistema. Desta forma, as águas classificam-se como doces segundo Barnes (1980) e Cowardin *et al.*, (1985). Nesta campanha os valores são constantes em todas as estações. Comparando a salinidade em RM2, esta apresenta na terceira campanha (RM2A) um valor mais baixo (0.5) do que na primeira (1.10).

A condutividade eléctrica exhibe valores baixos, que estão de acordo mais uma vez com os valores baixos da salinidade, variando entre 1.38 e 1.58mS/cm (Figura IV. 44B).

Na quarta e última campanha os valores de salinidade variaram de forma significativa, devido à abertura da barra de maré ou ocorrência de galgamento, que permitiu a entrada de água salgada para o interior da Ribeira de Moinhos. Observaram-se ondas até cerca de 100-200m para o interior da Ribeira (Figura IV. 45). Com o galgamento, o plano de água da Ribeira encontrava-se mais elevado, tornando possível entrar com o barco pelos canais da ribeira até à zona mais a montante onde eles são mais estreitos.



Figura IV. 45 – Galgamento da barreira observado pela manhã do dia 16 de Outubro de 2014.

Observaram-se marcas de espraio nas margens da Ribeira, aproximadamente até à zona onde a vegetação começa a desenvolver-se. Estas podem estar relacionadas com a entrada das ondas para a Ribeira (Figura IV. 46).



Figura IV. 46 – Evidências de marcas de espraio na margem sul da Ribeira de Moinhos.

A salinidade foi mais uma vez medida à superfície e na coluna de água (Figura IV. 43C). Verifica-se que a salinidade se mantém relativamente baixa até 0.50 m (*epilimnion*) variando entre 1 e 7, classificando-se segundo Barnes (1980) como doce a salobra, e segundo Cowardin *et al.* (1985) como oligohalina a mesohalina (Figura IV. 43C). Contudo, na transição entre 0.50 m e 1 m (*metalimnion*) aumenta significativamente (haloclina) atingindo valores entre 12 e 15, entrando no domínio das águas mesohalinas. A partir do metro de profundidade até ao metro e meio (profundidade máxima registada), existe um aumento progressivo e menos acentuado da salinidade, chegando a registar-se valores de 18 a 24, águas mesohalinas. No entanto, existem duas estações situadas numa zona em que a coluna de água não excede os 0.50 m (RM13A e RM26) que aumentam bruscamente passando de 2 e 3 à superfície para 21.3 e 24 a 0.50 m. Estes valores da salinidade permitem aferir que a Ribeira quando sujeita a episódios de galgamento costeiro ou abertura da barra de maré, estratifica, mantendo a água salgada que é mais densa no fundo e a água salobra a doce nos níveis superiores. Esta campanha, quando comparada às anteriores apresenta valores muito mais elevados como resultado da entrada de água oceânica no sistema, levando à renovação da água empobrecida em sais da Ribeira.

Os valores obtidos para a condutividade eléctrica encontram-se mais uma vez, totalmente concordantes com os valores da salinidade, tendo as estações com valores baixos de salinidade também valores baixos de condutividade, como se verifica até 1 m de profundidade. A partir de 1 m os valores de ambos os parâmetros aumentam (Figura IV. 44C). Da superfície até ao primeiro metro de profundidade os valores oscilam entre 1 e 28 mS/cm, com excepção das estações RM13A e RM26 situadas junto à embocadura, e onde a profundidade não excede os 0.70 m. Estas duas estações apresentam valores de salinidade mais elevados, conduzindo ao aumento da condutividade eléctrica para 33.8 e 37.8 mS/cm.

4.2.2. OXIGÉNIO DISSOLVIDO E % DE SATURAÇÃO

O oxigénio dissolvido na água provém da atmosfera ou da actividade fotossintética. É essencial ao metabolismo respiratório de todos os organismos aquáticos aeróbicos, sendo uma das variáveis fundamentais para os biota dos ambientes lagunares (Freitas, 1995).

A solubilidade e especialmente a dinâmica da distribuição do oxigénio formam a base de compreensão da distribuição, do comportamento e do desenvolvimento dos organismos aquáticos (Wetzel, 1993). De acordo com mesmo autor, a solubilidade do oxigénio na água é influenciada de modo não linear pela temperatura (a solubilidade aumenta com a diminuição da temperatura da água), e pela salinidade (a solubilidade diminui exponencialmente com o aumento dos conteúdos em sais, sendo cerca de 20% menor na água do mar quando comparada a água doce).

Assim a presença/ausência de organismos fotossintéticos, a capacidade de penetração da luz, a turbulência da água, a quantidade de matéria orgânica em decomposição, a temperatura e a salinidade, são os principais factores que controlam a concentração deste parâmetro na coluna de água (Andrews *et al.*, 1972 *in* Ferreira, 2006).

De acordo com Wetzel (1993), o meio oligotrófico caracteriza-se por ter uma baixa produtividade orgânica, devido à pouca contribuição de nutrientes, sendo a concentração do oxigénio em profundidade regulada por factores físicos. À medida que aumenta a temperatura, a concentração de oxigénio dissolvido no *epilimnion* diminui. No *metalimnion* e *hipolimnion* a concentração de oxigénio dissolvido aumenta com a diminuição da temperatura. Neste caso, em que o meio é definido como oligotrófico durante a estratificação de Verão a distribuição do oxigénio pela coluna de água adquire um perfil ortogrado (Alberg e Rodhe, 1942 *in* Wetzel, 1993) (Figura IV. 47). Se o meio for eutrófico, irá apresentar um teor de nutrientes elevado, proporcionando uma produtividade orgânica maior, provocando um consumo do oxigénio dissolvido muito acelerado. Com o *hipolimnion* anaeróbico, o perfil adquire uma curva designada por clinograda (Figura IV. 47). Em corpos aquosos estratificados, geralmente registam-se valores de oxigénio dissolvido mais elevados no *epilimnion* e no *metalimnion*, onde o consumo de oxigénio é compensado por processos de circulação e de fotossíntese, sendo que esses processos raramente ocorrem no *hipolimnion*. Esta perda de oxigénio no *hipolimnion* está associada principalmente à oxidação biológica da matéria orgânica, tanto na água como na interface sedimentos-água, onde a decomposição bacteriana é mais intensa. Esta perda de oxigénio pode conduzir a condições de anoxia por consumo total de oxigénio. A zona de transição entre a massa aquosa superior oxigenada e a inferior anóxica, designa-se oxiclina.

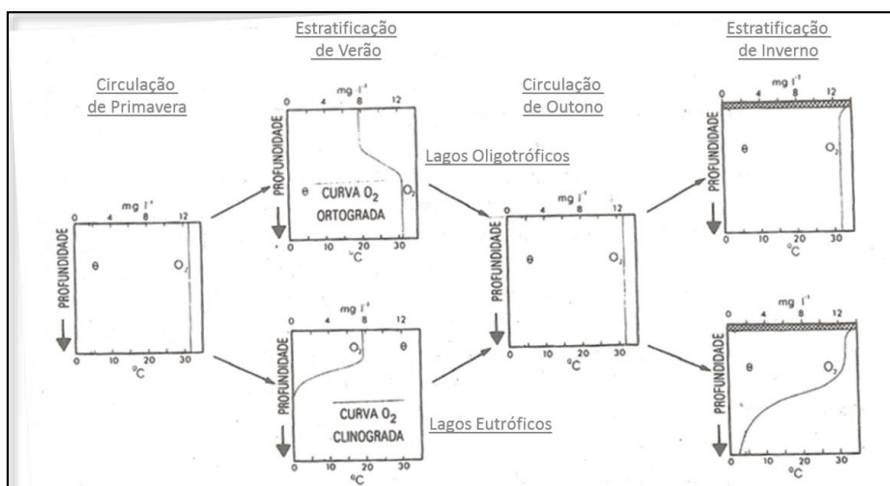


Figura IV. 47 – Distribuição vertical hipotética da concentração de oxigênio e da temperatura (θ) durante as quatro fases sazonais principais de lagos, um oligotrófico e outro eutrófico.

Mediante as suas características físico-químicas, uma massa de água pode ter uma concentração de saturação (OD_s) que, quando dividida pela quantidade real de oxigênio dissolvido medido (OD), pode fornecer informações sobre o grau (%) de saturação. Este pode ser determinado através da seguinte expressão:

$$\% \text{ Saturação} = \left(\frac{OD}{(OD_s)} \right) * 100$$

Assim, diz-se que a água está subsaturada ou sobressaturada em oxigênio dissolvido consoante o resultado da expressão anterior seja maior ou menor que 100 (Cruces, 2001).

Na primeira campanha de campo, os valores de oxigênio dissolvido à superfície oscilaram de forma geral entre 4 e 6 mg/L, com percentagens de saturação 40-60%, permitindo aferir que este ambiente se encontrava subsaturado. Na estação RM5 ocorre o valor mais elevado de OD, de cerca de 14 mg/L e 150% de saturação, ao contrário das estações RM7 e RM7A que ocorrem com valores de oxigênio mais baixos, 0.04 e 1.1 mg/L, 0.4 e 11% de saturação (Figura IV. 48A e Figura IV. 49A). Estes valores de OD extremamente baixos correspondem a ambientes quase anóxicos e muito provavelmente ricos em matéria orgânica. Na estação RM5 ocorre não só um valor de oxigênio bastante elevado como também ocorre um valor de pH mais elevado do que nas restantes estações (8.86 - pH alcalino), podendo sugerir a presença de organismos com actividade fotossintética, nomeadamente de mais fitoplâncton (ex: algas). Se se relacionar estes valores de OD e pH da água com o teor em matéria orgânica do sedimento recolhido nesta mesma estação, constata-se que a M.O. é mais refractária, típica destes ambientes.

Relativamente à terceira campanha de campo, os valores de oxigênio dissolvido mediram-se ao longo da coluna de água, com excepção da estação RM13 medida apenas à superfície e da RM14 medida a 0.50 m. Os valores à superfície e na coluna de água

oscilam entre 8 mg/L e 10 mg/L, com percentagens de saturação 90-140% (água de forma geral, saturada a sobressaturada) (Figura IV. 48A e Figura IV. 49A).

Nesta campanha, à medida que a profundidade aumenta, tanto a temperatura como o oxigénio se acompanham de forma linear, mantendo-se constantes tanto no *epilimnion* como no *metalimnion* e *hipolimnion*. Apesar de a coluna de água ser pouco profunda é à superfície que os valores de oxigénio são mais elevados.

Comparando os valores medidos na primeira campanha à superfície com os valores desta campanha, igualmente à superfície, verifica-se que os de Julho são mais elevados. A estação RM17 é a excepção, diminuindo bruscamente a concentração de oxigénio a partir de um 1 m de profundidade, passando de 8 para 0.19 mg/L com 3.3% de saturação (Figura IV. 48B e Figura IV. 49B). Esta diminuição pode dever-se ao facto dos sedimentos de fundo serem mais ricos em matéria orgânica conduzindo à depleção do oxigénio dissolvido no sistema. Comparando os valores de oxigénio dissolvido da primeira campanha, que tendem a oscilar de 0.04 a 13.70 mg/L, os da terceira campanha mais elevados e constantes.

Na quarta campanha de campo a concentração de oxigénio oscilou muito, dificultando a análise, visto que não se verifica nenhuma tendência nos dados (Figura IV. 48C e Figura IV. 49C). De maneira geral o oxigénio à superfície variou entre 2.30 e 9 mg/L, com saturação entre 25-102%, e em profundidade entre 8.27 e 0.15 mg/L com saturação entre 98-1.78%, sofrendo algumas variações verticais mas com estratificação pouco marcada (Figura IV. 48A e Figura IV. 49C). Estas variações devem-se provavelmente à entrada de água oceânica para o sistema que trás consigo oxigénio dissolvido. Nesta fase a Ribeira encontra-se empobrecida e com a mistura das águas os valores tendem em aumentar junto ao fundo. Neste caso particular, os valores mais elevados junto ao fundo encontram-se nas estações que se situam mais perto da embocadura, onde a profundidade é menor (≤ 1 m), como se verifica em RM1B, RM13, RM16A, RM17A, RM20, RM26 e RM24 (Figura IV. 49C). Nas estações com profundidade máxima (1.5 m) como a RM18, RM19, RM20, RM21, RM22 e RM23 os valores mais elevados só ocorrem até 1 m. Estas últimas, não só ocorrem com valores mais baixos junto ao fundo, como são as que contém teores de matéria orgânica mais elevados. Contudo, de todas, a RM18 é a que apresenta uma diminuição maior de oxigénio dissolvido, passando de 2.30 mg/L a 0.15 mg/L e de 25 a 1.7% de saturação, traduzindo a passagem para um ambiente anóxico.

Relativamente à relação entre a temperatura e o oxigénio, não é possível observar qualquer dependência entre parâmetros, provavelmente pela baixa profundidade da coluna de água e a entrada de água oceânica recente no sistema.

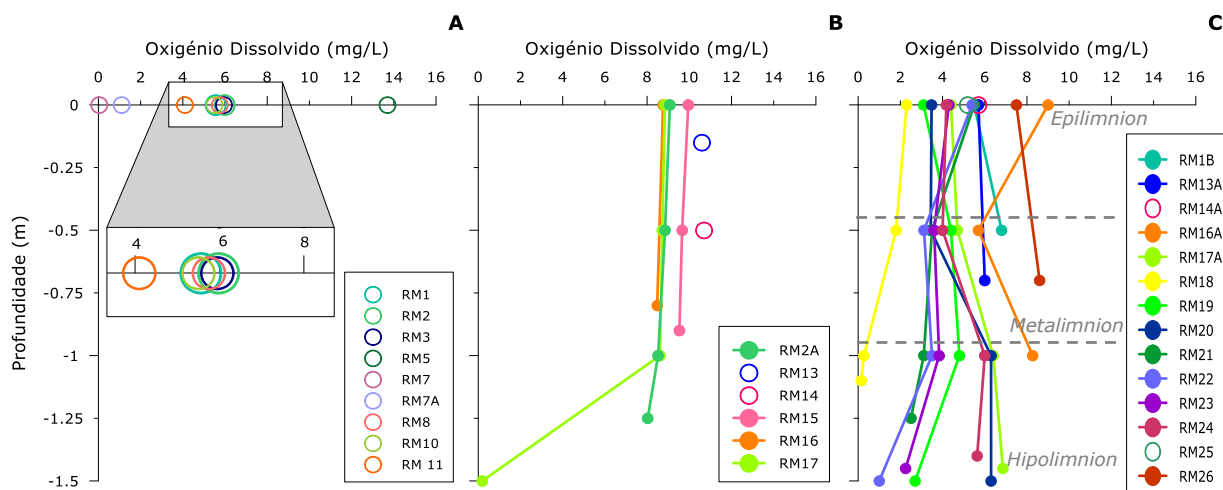


Figura IV. 48 – Variação do oxigénio dissolvido à superfície e ao longo da coluna de água no corpo aquoso da Ribeira de Moinhos. A – 1ª campanha de campo (21/03/2014), B – 3ª campanha de campo (07/07/2014), C – 4ª campanha de campo (16/10/2014).

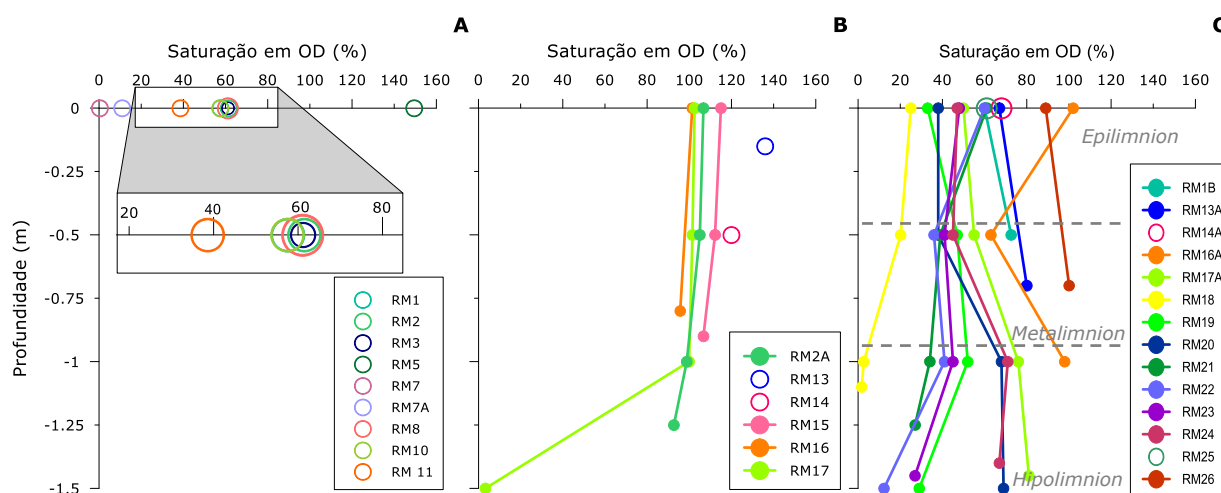


Figura IV. 49 – Variação da percentagem de saturação em oxigénio dissolvido à superfície ao longo da coluna de água no corpo aquoso da Ribeira de Moinhos. A – 1ª campanha de campo (21/03/2014), B – 3ª campanha de campo (07/07/2014), C – 4ª campanha de campo (16/10/2014).

4.2.3. pH E EH

O pH é um termo universal para expressar a intensidade das condições ácidas ou alcalinas do meio. Segundo Langmuir (1997), o pH é definido como o logaritmo de base -10 negativo da actividade do ião hidrogénio:

$$pH = -\text{Log} [H^+]$$

Segundo Wetzel (1993), o pH define-se geralmente como o logaritmo do recíproco da concentração de hidrogeniões (H^+). Segundo o mesmo, o pH das águas naturais é controlado maioritariamente pela interacção dos iões H^+ provenientes da dissociação de H_2CO_3 e com iões OH^- produzidos durante a hidrólise do carbonato. Defende ainda que o pH das águas naturais varia entre os extremos <2 e 12. Para Beer (1983 *in* Freitas, 1995)

a água do mar tem em geral um pH alcalino, 8.1 a 8.3, sendo o pH das águas fluviais normalmente mais baixo. Teodorovich (Chilingar, 1955 *in* Pettijohn, 1975) definiu com base no pH, seis ambientes (Tabela IV. 12).

O Eh em muitos casos é considerado análogo ao pH, medindo a capacidade de um ambiente fornecer electrões a um agente oxidante (reduzindo-o) ou em retirar electrões a um agente redutor (oxidando-o), do mesmo modo que o pH de um ambiente mede a sua capacidade de fornecer hidrogeniões (H^+) a uma base ou retirar a um ácido (Krauskopf e Bird, 1995 *in* Cruces, 2001).

Tabela IV. 12 – Classificação dos ambientes de acordo com o valor de pH segundo Teodorovich (Chilingar, 1955 *in* Pettijohn, 1975).

Ambiente	pH
Ácido	2.1 – 5.5
Ligeiramente ácido	5.5 – 6.6
Neutro	6.6 – 7.2
Fracamente alcalino	7.2 – 8
Alcalino	8 – 9
Fortemente Alcalino	>9

Na primeira campanha o pH foi medido à superfície, oscilando entre 6.98 e 8.86, classificando-se entre os domínios das águas neutras e alcalinas. As estações RM7 e RM7A são as que apresentam os valores mais baixos (6.98 e 7.09), classificando-se como águas neutras (Figura IV. 50A).

Na terceira campanha de campo, o pH mantém-se praticamente constante ao longo de toda a coluna com valores ligeiramente mais baixos junto ao fundo (7.61 a 7.68) do que à superfície (7.67 a 8) classificando-se como águas fracamente alcalinas. A excepção é a estação RM13 que se situa mesmo a jusante com pH de 8.28 à superfície, entrando no domínio das águas alcalinas (Figura IV. 50B).

Na quarta campanha, este parâmetro foi medido apenas até 0.50 m devido a uma avaria na sonda de profundidade do pH. À superfície o pH varia entre 7.26 e 7.79, mantendo-se praticamente constante até 0.50 m, classificando-se o ambiente como fracamente alcalino. Verifica-se apenas um valor mais elevado na estação RM1B com pH=8.13, classificando-se como água alcalina (Figura IV. 50C).

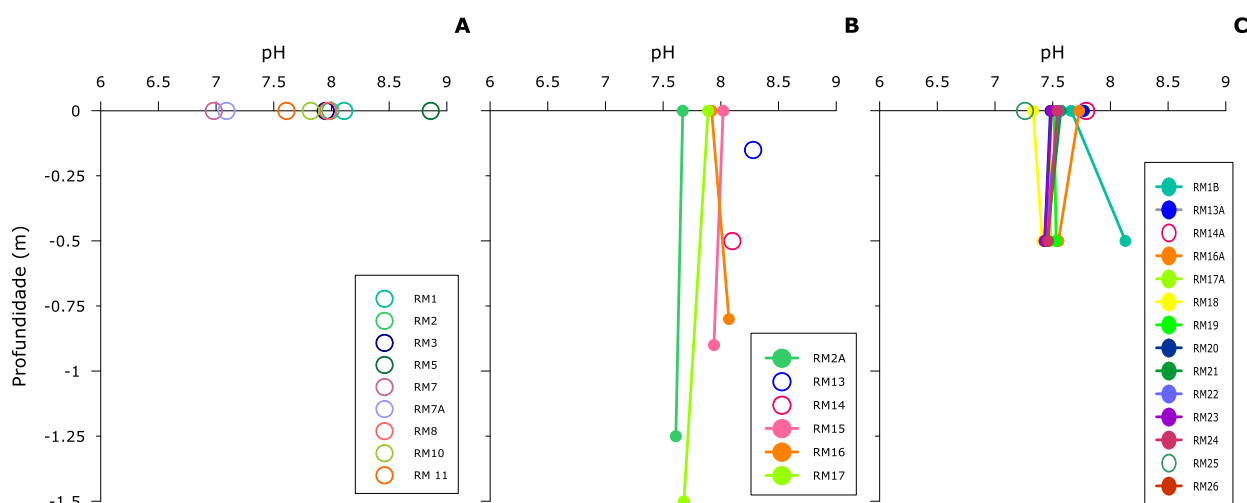


Figura IV. 50 - Variação do pH à superfície e em profundidade no corpo aquoso. A – 1ª Campanha de Campo (21/03/2014), B – 3ª Campanha de Campo (07/07/2014), C – 4ª Campanha de Campo (16/10/2014).

O Eh foi medido igualmente à superfície, e apenas na primeira campanha de campo por ser um parâmetro de difícil medição. Relativamente aos valores obtidos, verifica-se tratar-se de um ambiente oxidante (os valores variam entre +93 e +192 mV) com forte correlação com o oxigénio disponível no sistema; apenas nas estações RM7 RM7A o ambiente é redutor, com Eh de -30 e -310 (Figura IV. 51). Em RM11, onde se verifica baixa concentração de oxigénio dissolvido (4.1 mg/L) e percentagem de saturação (38.6%), o valor de Eh (+191.5 mV) é elevado. Na estação RM3 não foi possível determinar o valor certo de Eh, registando-se apenas o intervalo de valores em que oscilou. Esta variação encontra-se representada por barras de erro (Figura IV. 51).

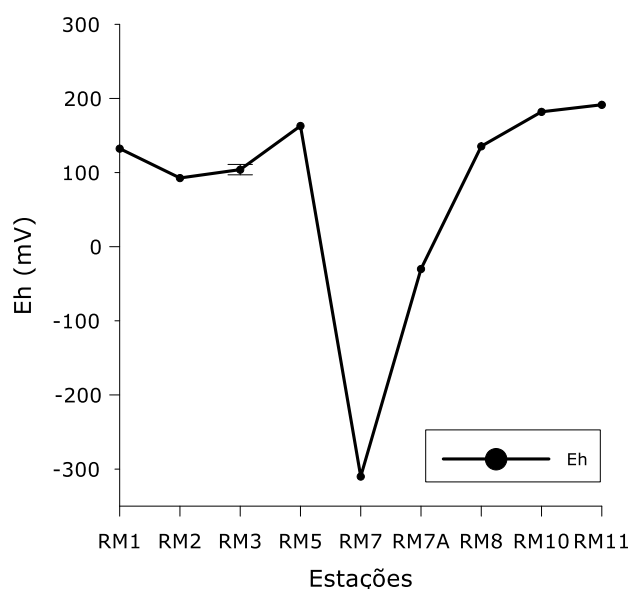


Figura IV. 51 - Distribuição dos valores de potencial *redox* nos locais amostrados.

4.2.4. CARBONO INORGÂNICO TOTAL - CO₂ LIVRE E ALCALINIDADE

O carbono inorgânico ocorre no meio aquoso sob três formas simples: carbono inorgânico livre (CO₂+H₂CO₃), iões de bicarbonato (HCO₃⁻) e iões de carbonato (CO₃²⁻). As concentrações das diferentes espécies de carbono dependem do pH do meio (Figura IV. 52).

O ácido carbónico (H₂CO₃) é o ácido mais abundante nas águas naturais, sendo responsável pela alteração das rochas (Langmuir, 1997). O bicarbonato, segundo o mesmo autor, é o anião dominante nas águas de superfície e subterrâneas, juntamente com o carbonato, e são os principais contribuintes para a alcalinidade total em águas naturais.

As reacções de dissolução CO₂ do traduzem-se pelas seguintes expressões:

- $CO_2(g) + H_2O \leftrightarrow CO_2^o + H_2O$
- $CO_2^o + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3^o$
- $H_2CO_3^o \leftrightarrow HCO_3^- + H^+$
- $HCO_3^- \leftrightarrow H^+ + CO_3^{2-}$

As reacções de dissolução estão dependentes dos equilíbrios termodinâmicos que definem a quantidade de reagentes e produtos e o sentido das reacções. Para T=15°C, a espécie em maior concentração a pH>10.43 é o carbonato. Com a diminuição do pH, o CO₃ transforma-se em HCO₃⁻, passando então a ser este a espécie mais importante até pH 6.43 abaixo do qual o CO₂ livre é a espécie dominante (Figura IV. 52).

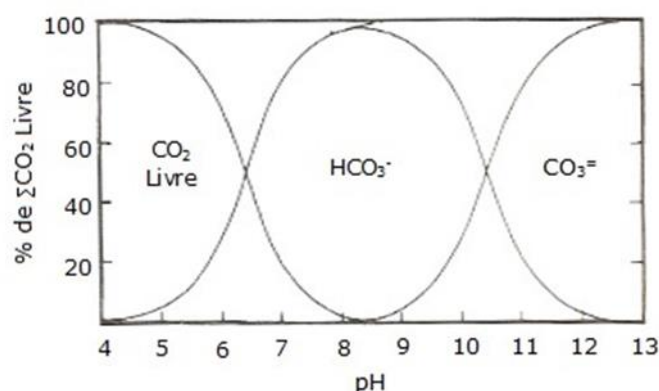


Figura IV. 52 – Variação das espécies de carbono inorgânico livre com o pH do meio (adaptado de Wetzel, 1993).

De acordo com Custodio e LLamas (1976), o CO₂ é um gás relativamente solúvel que produz ácido carbónico parcialmente dissociado. É um gás com um papel importante porque determina em grande parte o comportamento químico da água. As concentrações normais de CO₂ (pressão parcial de CO₂ 10⁻³ a 10^{-3.5} atm) na atmosfera e no solo dão

origem a CO₂ dissolvido na água de escorrência de 1 a 30 ppm (Custodio e LLamas, 1976).

A acidez é a capacidade da água doar prótons, e favorece a dissolução dos solos e rochas por lixiviação ácida ou hidrólise dos minerais. Os metais pesados presentes são assim facilmente mobilizados. A alcalinidade por definição é o poder de uma água para neutralizar ácidos (Carvalho, 1989). De modo geral os íões mais importantes neste fenómeno são o bicarbonato e o carbonato, pelo que muitas vezes a alcalinidade é considerada apenas como a soma destes dois componentes. A sua determinação no laboratório, contudo, é realizada juntando um ácido à solução e a resposta de neutralidade a esse ácido é dada por todos os íões e complexos que possuem um certo carácter alcalino (Carvalho, 1989).

O CO₂ livre medido nas águas da Ribeira de Moinhos varia entre 5.2 e 18 mg/L, com valores mais elevados nas amostras P5 (Carbogal e Eurosines) e P6 (Repsol) e valores muito mais baixos em RM1A, P2 e P7. A excepção é a amostra P8 com 35 mg/L, valor acima do normal para águas de escorrência. Quanto à alcalinidade, a amostra P8 volta a ser excepção apresentando o valor mais elevado, com 252.5 mg/L (Tabela IV. 13). A amostra RM1A também apresenta um valor de alcalinidade extremamente elevado (223.0 mg/L), que pode ser explicado devido à sua proximidade com o oceano, e por estar exposta a maiores influências marinhas. As restantes amostras ocorrem com valores muito mais baixos.

O carbono inorgânico dissolvido total foi obtido pela soma das moles de carbono presente na forma de CO₂ livre, bicarbonato e carbonato. Este cálculo mostrou, que de todas as amostras analisadas, a P8 (Ribeira das Camarinheiras + Refinaria de Sines) é a que mais uma vez apresenta teor mais elevado, com 70.15 mg/L de carbono inorgânico dissolvido (Tabela IV. 13). Este resultado deixa em aberto algumas questões, uma vez que este carbono pode ter várias origens. Por se tratar de um efluente pluvial colectado de uma empresa, pode significar que existe algum componente dentro da área da empresa que possa estar a contribuir com carbono inorgânico e que juntamente com a água da chuva seja levado por escorrência superficial.

Tabela IV. 13– Resultados das análises das águas realizadas em laboratório.

Empresas	Amostras	CO₂Livre * 10 (mg/L)	Alcalinidade * 50 (mg/L)	Total Carbono Inorgânico dissolvido (mg/L)
Refinaria de Sines - Galp	P2	8.3	33.0	10.18
Carbogal e Eurosines	P5	18.0	40.5	14.63
Repsol – Empresa de Polímeros de Sines	P6	17.5	62.0	19.65
	P7	5.2	24.5	7.30
Ribeira das Camarinheiras + Refinaria de Sines ⁴	P8	35.0	252.5	70.15
Foz da Ribeira de Moinhos	RM1A	6.3	223.0	55.24

Os resultados das análises químicas (metais, enxofre, hidrocarbonetos, etc.) efectuadas à amostra P8 encontram-se na Tabela C. 7 em anexo. Na Tabela IV. 14 apenas se encontram os valores dos elementos/compostos que se encontram acima do limite de detecção. Quase todos os valores se encontram abaixo do limite de detecção à excepção de alguns metais, terbutilazina (pesticida nitrogenado) e enxofre total. Efectivamente, os valores medidos encontram-se abaixo dos valores de referência estipulados pela Lei Portuguesa (valores médios admitidos no DL 236/98 de 1 de Agosto como qualidade mínima para as águas superficiais). Todos os componentes que foram detectados na análise mostram que possivelmente existe alguma contaminação de origem agrícola, embora reduzida.

Tabela IV. 14 – Tabela com os resultados da amostra P8 analisada no laboratório *Alcontrol*, com os valores médios admitidos pelo DL 236/98 de 1 de Agosto, anexo XXI.

Análises químicas da amostra de água P8				Valores Médios Admitidos (VMA) ⁵
Parâmetros		Unidades (µg/L)	Unidades (mg/L)	Unidades (mg/L)
Metais	Bário	60	0.06	-
	Níquel	1.0	0.001	0.05
	Silício	7000	7	-
	Vanádio	2.4	0.0024	-
	Zinco	110	0.11	0.5
Pesticidas Nitrogenados	Terbutilazina	8.1	0.0081	2.5 (total) (µg/L)
				0.5 (por substância individualizada) (µg/L)
Enxofre total (S)		17000	17	250 (mg/L)
SO ₄			51 ⁶	

⁴ Água recolhida de um afluente – Ribeira das Camarinheiras após a confluência com águas colectadas da Refinaria de Sines – Galp.

⁵ De acordo com o DL 236/98 de 1 de Agosto, anexo XXI – Qualidade mínima para as águas superficiais.

⁶ 17mg/L de enxofre (S) = 0.017g/L de S; a massa molar S = 32g; 0.017g = 0.00053mol/L S; a massa molar de SO₄ = 96g, logo 0.00053 mol/L S*96g=0.051g/L de SO₄ = 51mg/L de SO₄

5. ANÁLISE DA MORFOLOGIA DA FÓZ DA RIBEIRA DE MOINHOS

A lacuna de conhecimento que existe sobre a ligação da Ribeira de Moinhos ao mar fomentou algum interesse. Sabe-se que deve abrir naturalmente, em alturas em que o nível da água sobe como consequência da precipitação e/ ou galgamento costeiro. No entanto, a maior parte do tempo, o caudal da Ribeira não é suficiente para manter a conexão com o oceano e aquela fica barrada pelo sistema praia/duna.

Efectivamente, a existência de anos hidrológicos com precipitação elevada vai condicionar o nível de água na Ribeira, provocando a entrada de água doce. Desta forma, em anos muito chuvosos, o nível da água vai ser mais elevado, quando comparado com anos em que ocorre pouca precipitação. Outro factor a ter em consideração é a temperatura que influencia a evaporação de forma directa. A abertura da barra de maré ou a ocorrência de galgamento da barreira arenosa, em períodos de forte agitação marítima, também pode ser outro factor, uma vez que provoca a entrada de água salgada e a saída da água doce. No decorrer deste trabalho, observou-se numa das campanhas de campo (Outubro de 2014) galgamento costeiro, permitindo a entrada de água oceânica para o interior da Ribeira de Moinhos.

A evolução morfológica da foz da Ribeira de Moinhos nos últimos 49 anos realizou-se recorrendo a fotografias aéreas digitais: (1) desde 1967 a 1995 à escala 1:15 000 adquiridas pela Direcção Geral do Território; (2) de 2002 à escala de 1/8000 cedida pela Agência Portuguesa do Ambiente; e a (3) imagens retiradas do *Google Earth* desde 2004 a 2014.

A Ribeira apresenta dois canais principais, sendo o principal o canal norte que se encontra mais meandriforme, no seu troço terminal. O canal sul é mais rectilíneo e curto. Ambos os canais reúnem-se no limite interno do sistema praia/duna, e é apenas um único canal que o atravessa em direcção ao mar. Este encontra-se na maioria das vezes deflectido para norte, contornando a duna a sul. Contudo, esta deflecção nem sempre se encontra muito marcada, dependendo muito provavelmente da deriva litoral, levando à acumulação sedimentar, e do nível de água da Ribeira e seu caudal.

A Figura IV. 53 (A, B) ilustra a foz da Ribeira de Moinhos entre 1967 e 1987. Apesar de algumas fotografias não apresentarem uma boa qualidade, é notória a existência de algumas alterações na zona envolvente. Na fotografia de 1967 (Figura IV. 53A), é possível verificar que não existe uma zona de florestação muito densa na margem norte, nem tão pouco a Etar da Ribeira de Moinhos (contruída na década de 80). O canal em direcção ao mar encontra-se muito deflectido para norte provavelmente por acarreo sedimentar a sul levando ao crescimento da barreira e duna. É ainda visível a existência de um canal muito fino em direcção ao mar que, em princípio deverá ter sido realizado artificialmente. A montante da Ribeira, parecem existir alguns polígonos destinados a zonas de cultivo agrícola que posteriormente desaparecem. Na Figura IV. 53 B de 1987

já se observa a Etar da Ribeira de Moinhos e a presença de florestação mais densa na margem norte. O canal encontra-se próximo da costa completamente perpendicular, levando a supor a proximidade temporal da sua abertura ao mar. No entanto não são visíveis cicatrizes na barreira arenosa pela fotografia.

As fotografias de 1995 e 2002 encontram-se na Figura IV. 53 (C e D). Comparativamente com os anos anteriores, verifica-se que a Ribeira em 1995 ocorre com os canais mais estreitos, podendo indicar um caudal mais baixo, que não teve força para suficiente para romper a barreira arenosa extremamente larga. Na embocadura o canal difere de todos os outros porque se encontra bastante mais meandriforme e dirigido novamente para norte. A Figura IV. 53 D corresponde ao ano 2002 e apesar de ser a cores, não se consegue distinguir muito bem o plano de água. Junto à foz verifica-se um canal mais largo e mais cheio. Contudo, a existência de uma barreira arenosa tão larga indica que não deve ter estado em contacto com o mar.

Na Figura IV. 53 (E, F) apresentam-se imagens do Google Earth do ano 2004 e 2006. Comparando a foto de 2004 com a de 2002 ao ano de 2004, verificam-se algumas diferenças, nomeadamente no plano de água. No ano 2004 apesar de a ribeira estar muito menos cheia, é possível ver os canais na perfeição (Figura IV. 53 E). Comparando o ano 2004 com 2006 constata-se que as diferenças não são tão significativas, verificando-se apenas que em 2006, o plano de água se encontrava um pouco mais elevado. Relativamente ao canal junto à foz, encontra-se novamente deflectido para norte.

Na Figura IV. 53 G de Agosto de 2009, o plano de água é difícil de definir porque se encontra mais cheio que o habitual, não sendo possível observar o delineamento dos canais. Observa-se a existência de um canal fino em direcção ao mar, que mais uma vez pode ter sido realizado artificialmente para uma abertura anterior a Setembro de 2009. A vegetação continua abundante na margem norte da Ribeira, apesar de existirem zonas mais desflorestadas para estradas e caminhos. Na Figura IV. 53 H é visível um plano de água reduzido e é possível observar cicatrizes recentes na barreira arenosa que levam a supor que um canal possa ter colocado em contacto a Ribeira com o mar, encontrando-se a praia em situação de retoma do perfil de equilíbrio.

As imagens referentes ao ano de 2011 encontram-se na Figura IV. 53 (I, J). Estas imagens permitem deduzir que o canal foi aberto antes de Abril, estando a praia a retomar o perfil de equilíbrio, tendo conseguido bloquear a saída da água. A envolvente não aparenta grandes alterações comparativamente a anos anteriores.

Na Figura IV. 53 (K e L) encontram-se as fotografias mais recentes da Ribeira de Moinhos. A Figura IV. 53K corresponde ao ano de 2012. verifica-se que a zona do plano de água da embocadura se encontra maior e mais larga com presença de mais água do que nos anos anteriores. No entanto não se consegue ver se estaria a recuperar de

alguma abertura porque não são visíveis cicatrizes na barra de maré. A Figura IV. 53 L corresponde ao ano 2014, verificando-se um plano de água muito mais reduzido. Apesar de não existirem evidências concretas sobre o eventual retomar do equilíbrio, parecem existir ligeiras marcas na areia que podem sugerir a abertura da barra de maré. Esta imagem corresponde ao mês de Junho e após a 3ª campanha de campo (07/07/2014) não existia qualquer indício de entrada de água para o interior da Ribeira, visto que a salinidade rondava os 0.5 (água doce).

Figura IV. 53 - Fotografias da Ribeira de Moinhos: A – 1967 (1/15000) (DGT, 2015); B - 1987 (1/15000) (DGT, 2015); C – 1995 (1/15000) (DGT, 2015); D – 2002 (1/8000) (APA, 2015); E – Setembro 2004; F – Outubro 2006; G – Agosto 2009; H – Agosto 2010; : I – Abril 2011; J – Junho 2011 (fonte: *Google Earth*); K –2012 (1/15000) (DGT, 2015); L – Junho 2014 (fonte: *Google Earth*).

CAPÍTULO V – SÍNTESE FINAL

A Ribeira de Moinhos constitui um sistema de transição, integrado no arco litoral Tróia-Sines, e corresponde a um rio do sul de pequena dimensão. Insere-se numa bacia hidrográfica com uma área de aproximadamente 32km². A sua forma é alongada e perpendicular à linha de costa com uma direcção E-W e o seu padrão de drenagem é dendrítico. O plano de água da Ribeira de Moinhos varia sazonalmente com a temperatura e precipitação bem como com ocorrências de galgamento costeiro ou abertura da barra de maré. A profundidade máxima da coluna de água foi registada nos canais e ronda o 1.50m.

O substrato que compõe a bacia hidrográfica da Ribeira de Moinhos é composto por formações litológicas diversas que datam desde Carbónico até à actualidade, predominando as formações detríticas do cenozóico em cerca de 90% da área total.

O clima desta região é mesotérmico (temperado com características mediterrâneas), seco nas zonas mais afastadas do litoral onde assume um carácter mais continental e mais húmido nas regiões perto do litoral. As temperaturas máximas mensais são mais elevadas na estação de Sines/Monte Chãos, por outro lado as temperaturas mínimas mensais são mais elevadas na estação de Sines. Os meses mais frios correspondem em ambas as estações aos meses de Dezembro, Janeiro e Fevereiro e os meses mais quentes são Julho, Agosto e Setembro. De uma maneira geral, a região caracteriza-se por ter maiores precipitações nos meses de Outubro, Novembro e Dezembro, e os meses em que ocorre menos precipitação são Junho, Julho e Agosto.

Os ventos de norte e noroeste são os mais frequentes e os que apresentam maiores velocidades. Contudo, é possível verificar que a velocidade média anual dos ventos se apresenta mais elevada associada aos ventos vindos de norte (NW e N), seguidos dos ventos associados às tempestades (SW, S, e W).

Relativamente à análise sedimentológica esta região da Ribeira de Moinhos é bastante heterogénea. Os sedimentos Plio-Quaternários da bacia hidrográfica da Ribeira de Moinhos são compostos maioritariamente por areias subalcalinas, com teores em carbonato de cálcio e matéria orgânica muito reduzido, chegando mesmo a ser inexistente.

As amostras do leito da Ribeira (canais) e planície aluvial, tal como seria de esperar, correspondem a sedimentos mais finos, incluindo areias, areias pouco vasosas, areias vasosas, vasas pouco arenosas e vasas arenosas. Os sedimentos retirados da praia- duna são maioritariamente areias muito grosseiras e os sedimentos da barreira interna são texturalmente semelhantes às da praia, apesar de menos grosseiros. Este facto deve-se muito provavelmente ao transporte eólico dos grãos mais finos, ao galgamento costeiro ou à presença de areias provenientes da Ribeira, adquirindo texturas médias a finas.

Constatou-se, ao contrário do que era expectável, que as amostras próximas dos canais e dos próprios canais apresentam teores mais elevados de carbonato de cálcio do que as amostras junto à embocadura da Ribeira, que são nada ou muito pouco carbonatadas. Concluiu-se que este carbonato de cálcio provém maioritariamente pequenos fragmentos de bioclastos e de rizoconcreções.

As amostras com teor de matéria orgânica mais elevado situam-se na planície aluvial e nos canais da Ribeira, coincidindo como seria de esperar com os sedimentos mais vasosos. Estas amostras com teor mais elevado foram recolhidas em locais onde a massa de água apresenta características anóxicas. As restantes amostras, por serem mais arenosas, como as da barreira, apresentam teores de matéria orgânica extremamente baixos. A diferenciação da tipologia da matéria orgânica permitiu identificar as zonas onde ocorre matéria orgânica mais lábil (índice $R_p > 0.5$) e matéria orgânica mais refractária (índice $R_p < 0.5$). Como a M.O lábil é característica de ambientes mais marginais e terrestre, esta encontra-se maioritariamente na planície aluvial. A matéria orgânica refractária é mais característica de ambientes aquosos, logo encontra-se em amostras mais refractárias dos canais da Ribeira. O pH dos sedimentos é principalmente um reflexo do teor de matéria orgânica correspondendo, de forma geral, os valores de pH mais baixos aos sedimentos mais enriquecidos em matéria orgânica.

Relativamente às análises geoquímicas elementares dos sedimentos (11 amostras) concluiu-se que o silício e o alumínio estão relacionados com a textura, ou seja o silício tende a associar-se à fracção grosseira e o alumínio à fracção fina. Os teores de silício encontram-se mais elevados nas amostras mais perto da embocadura e o alumínio é mais elevado nas amostras dos canais da Ribeira onde os sedimentos são mais finos. Conclui-se também que a amostra RM9 difere texturalmente de todas as outras amostras condicionando os resultados geoquímicos e as correlações entre elementos.

Relativamente aos elementos como cálcio, estrôncio e magnésio, conclui-se que se correlacionam entre si e com o carbonato de cálcio. São elementos que neste caso particular não estão associados apenas a influência marinha, apesar da presença de alguns fragmentos de bioclastos e de rizoconcreções provenientes muito provavelmente da duna a norte da Ribeira. A sua concentração mais elevada ocorre nas amostras dos canais que são mais vasosas e apresentam teor de carbonato de cálcio mais elevado.

Relativamente ao potássio, e ao contrário do expectável, este associa-se maioritariamente aos sedimentos mais grosseiros, com correlação muito positiva com o silício. Conclui-se que este elemento juntamente com o silício apresenta correlação negativa com a matéria orgânica, sugerindo que esta poderá estar a condicionar e influenciar os resultados. Os teores elevados de potássio podem estar relacionados também com a presença de feldspatos potássicos nos sedimentos.

Quanto aos outros elementos terrígenos, (K, Rb, Zr, Nb, Y e Ti) conclui-se que estão praticamente todos correlacionados com a fracção fina e com alumínio. Verifica-se que se correlacionam muito bem uns com os outros e que apresentam comportamentos semelhantes. Muito provavelmente a sua proveniência será da bacia hidrográfica.

O sódio poderá estar relacionado com a água do mar. As concentrações mais elevadas encontram-se nos locais onde foram lidos os valores mais altos de salinidade da água, após entrada de água sagada na última campanha de campo.

Relativamente aos metais, constatou-se que o cobalto difere de todos os outros, correlacionando-se com o cálcio, estrôncio e magnésio. Verificou-se que os restantes metais se correlacionam muito bem entre si, excepto o chumbo. Associam-se à fracção fina e ao alumínio, com excepção do zinco e novamente do chumbo. Estes elementos, além de se associarem entre si, apresentam correlações positivas com os elementos terrígenos e as suas concentrações mais elevadas ocorrem no canal principal da Ribeira de Moinhos, levando a assumir que a sua origem poderá ser da bacia hidrográfica como resultado da intensa actividade industrial. Muitas das empresas pertencentes ao núcleo industrial de Sines encontram-se dentro do perímetro da bacia hidrográfica da Ribeira de Moinhos.

Comparando os resultados obtidos para os metais pesados e As nas amostras RM6, RM7, RM21, RM23 e RM24 verifica-se que se encontram maioritariamente abaixo dos valores de referência (*Average Shale*). Concluiu-se que apesar de não excederem o valor de referência, após a normalização textural verificou-se um ligeiro enriquecimento em Cr na amostra RM6, em Cr e Cu na amostra RM21 e em Cu na amostra RM23. No caso do Zn, as amostras excedem o valor de referência, com excepção da amostra RM6. No entanto, esta não apresenta enriquecimento, ao contrário das restantes que exibem factores de enriquecimento ligeiros a moderados.

Relativamente ao As, apenas a amostra RM7 ultrapassa ligeiramente o valor de referência, sendo também a única que exhibe factor de enriquecimento superior a 1.

As concentrações de Pb são variáveis, existindo amostras sem enriquecimento até amostras com enriquecimento moderado. O valor máximo do factor de enriquecimento em Pb corresponde à amostra RM21.

As amostras RM5, RM9, RM18, RM19 e RM22 foram comparadas com os valores de referência de outro padrão internacional (*Sandstone*). Relativamente ao Cr, apenas as amostras RM18 e RM19 apresentam concentrações abaixo do limite de detecção, exibindo factores de enriquecimento igualmente baixos. As restantes amostras apresentam ligeiro enriquecimento em Cr. Quanto ao Ni verificou-se que a concentração é semelhante ao valor de referência proposto pelo padrão, aferindo-se assim que as amostras se encontram ligeiramente enriquecidas, à excepção de RM5.

A concentração de Cu é igual ou inferior ao valor de referência, à excepção da amostra RM5 e RM9 que apresentam um ligeiro enriquecimento. Relativamente ao Zn,

todas as amostras se encontram acima do limite de referência e com factores de enriquecimento ligeiros a moderadamente graves. O As, encontra-se acima do limite de referência, indicando factores de enriquecimento moderados a gravemente moderados. Quanto ao Pb, todas as amostras se encontram enriquecidas, à excepção da RM19. Contudo, apenas a amostra RM5 se encontra acima do valor de referência e com factor de enriquecimento mais elevado.

De acordo com o anexo III da Portaria 1450/2007 do Diário da República, 1ª série nº217, de 12 de Novembro, os sedimentos da Ribeira de Moinhos classificaram-se como classe 1 – Material dragado limpo e classe 2 – Material dragado com contaminação vestigiária.

Após comparação dos teores de metais e As nas amostras da Ribeira de Moinhos com normas internacionais de Ontário, concluiu-se que apenas o As não excede os valores de fundo. Todos os outros excedem os limites de referência propostos para os sedimentos. Os valores de referência propostos para os solos não são excedidos em nenhum dos elementos.

Das análises aos compostos orgânicos à amostra RM5, concluiu-se continha apenas fenóis e cresóis, que muito provavelmente provêm da zona industrial, uma vez que são compostos obtidos através muitas das actividades realizadas, como por exemplo na refinação do petróleo. O facto de existirem só estes dois componentes orgânicos pode possivelmente ser justificado pelo facto de hoje em dia as empresas apresentarem uma crescente preocupação ambiental, cumprindo a lei que está cada vez mais inflexível, evitando a entrada de poluentes nas águas e nos sedimentos. Outra hipótese consiste no facto da bacia hidrográfica ser constituída maioritariamente por areias e não por argilas e siltes. As areias como apresentam um carácter permeável, são facilmente laváveis. Esta permeabilidade é uma das características que permitem que as areias não retenham as contaminações tão facilmente como as argilas, que têm capacidade de adsorção extremamente elevada. Se fosse analisada uma amostra mais vasosa presente nos canais da Ribeira provavelmente poderia ter a presença de mais compostos orgânicos.

Comparativamente com as Normas Holandesas (não existe legislação portuguesa para estes compostos), relativamente ao fenol, conclui-se que o valor de fenol é mais elevado do que o de referência (S), mas mais baixo que o valor de alerta (T) e de intervenção (I), no entanto para 10% de matéria orgânica valor de fenol obtido é o dobro, indicando alguma contaminação. Quanto aos valores de alerta (T) e de intervenção (I), o valor é bastante mais baixo.

De acordo com as Normas de Ontário, os valores admitidos relativamente ao fenol para solos residenciais, industriais e comerciais é de 0.5 µg/g (0.5 mg/kg). Assim, em comparação com as normas de Ontário, o valor de fenol encontra-se abaixo do limite de referência ou de fundo.

A análise realizada aos parâmetros físico-químicos da água superficial e da coluna de água indicou que durante as primeiras campanhas de campo não ocorreram aberturas e/ou galgamentos costeiros, devido aos baixos valores de salinidade presentes, típicos de rios. De uma maneira geral, a temperatura à superfície e ao longo da coluna de água não apresenta grandes alterações, reflectindo as variações expectáveis da temperatura do ar ao longo do dia. Relativamente à turbidez aferiu-se que varia consoante o nível de água e muito provavelmente devido à maior ou menor presença de material vegetal e partículas de argila em suspensão. A salinidade foi provavelmente o parâmetro que mais variou. Na última campanha ocorreram galgamentos, influenciando muito os parâmetros físico-químicos. A entrada de água salgada conduziu à mistura das águas, levando a uma estratificação praticamente imediata, com água salgada no fundo e água doce nos níveis superiores. Quando ocorre galgamento ou abertura da barra de maré dá-se renovação e mistura de águas, potenciando o aumento da salinidade e do oxigénio dissolvido. O oxigénio dissolvido foi um parâmetro que também variou bastante: na 1ª campanha a água encontrava-se subsaturada e até mesmo anóxica, mas na 3ª e 4ª campanha já se encontrava saturada a sobressaturada.

As análises realizadas às águas dos efluentes pluviais mostraram apenas a existência de uma amostra com um valor de destaque no que diz respeito ao carbono inorgânico dissolvido ($P8=70.15$ mg/L). Relativamente às análises efectuadas aos compostos orgânicos e metais desta amostra de água, não mostraram valores considerados significativos ou preocupantes.

Com o estudo da evolução geomorfológica, concluiu-se que a Ribeira de Moinhos e a sua envolvente não sofreram alterações significativas nos últimos 49 anos. Verificaram-se apenas algumas modificações, nomeadamente na zona da embocadura, o canal que faz ligação ao mar se encontra por vezes deflectido para norte e outras se encontra praticamente perpendicular à linha de costa. Relativamente à evolvente, apenas se verificou que ao longo dos anos as zonas florestadas foram aumentando. Em nenhuma das fotografias obtidas foi possível visualizar o canal aberto. Contudo, verificou-se algumas evidências de que possa ter aberto, devido à presença de cicatrizes na barreira arenosa.

A realização desta dissertação veio complementar os estudos que têm sido realizados ao longo do arco litoral Tróia – Sines, marcando o início do estudo da região da Ribeira de Moinhos. Os objectivos inicialmente propostos foram cumpridos na sua totalidade, tendo em conta a duração deste trabalho. No entanto, muitas lacunas de informação persistem, sendo importante: dar continuidade à monitorização da qualidade da água e da variação sazonal do plano de água; estender a rede de amostragem de sedimentos da Ribeira de Moinhos e da sua envolvente, de forma a ser possível caracterizar melhor a região relativamente às contribuições provenientes da intensa actividade industrial versus aportes naturais. Esta análise poderá ser complementada

com estudos a meso, macro-escala temporal, que possibilitem o conhecimento e caracterização do enchimento sedimentar deste sistema ao longo de séculos/milénios.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARH do Alentejo, 2012. Planos de Gestão das Bacias Hidrográficas integradas nas Regiões Hidrográficas 6 e 7. Região Hidrográfica 6. Volume I – Relatório, 418 pp.

Baize D. 1988. Soil Sciences Analyses. A guide to current use. John Wiley e Sons, 192 pp.

Barnes, R. S. K. 1980. Coastal lagoons. Cambridge University Press, 106 pp.

Brum Ferreira, D. 1981. Carta Geomorphologique du Portugal. Memórias do centro de estudos geográfico, nº6. 53 pp. Mapa geomorfológico de Portugal à escala 1:50000 (1980)

Carapeto, C . Educação Ambiental. Universidade aberta, 307 pp.

Carvalho, C. 1998 - GranGraf V 2.0 B, Programa de Tratamento de Dados Granulométricos, F.C.U.L., Lisboa.

Carvalho, M. R., 1989. HIDSPEC, um programa de especiação e cálculo de equilíbrios água/rocha. Aplicações. Dissertação apresentada à Universidade de Lisboa para a obtenção do grau de Mestre em Geologia Económica e Aplicada. Lisboa, 238 pp.

Canadian Council of Ministers of the Environment. [CCME], 1999a. Canadian soil quality guidelines for the protection of environmental and human health: Lead. 10 pp.

Canadian Council of Ministers of the Environment. [CCME], 1999b. Canadian soil quality guidelines for the protection of environmental and human health: Copper. 6 pp.

Canadian Council of Ministers of the Environment. [CCME], 1999c. Canadian soil quality guidelines for the protection of environmental and human health: Chromium. 11 pp.

Canadian Council of Ministers of the Environment. [CCME], 1999d. Canadian soil quality guidelines for the protection of environmental and human health: Zinc. 6 pp.

Chen, C.-W., Kao, C.-M., Chen, C.F., e Dong, C.-D., 2007. Distribution and accumulation of heavy metals in the sediments of Kaohsiung Harbor. Chemosphere, 66, 1431-1440.

Costa, J. B., 1991. Caracterização e constituição do solo. Serviços de Educação da Fundação Calouste de Gulbenkian. 6ª Edição. Lisboa, 527 pp.

Cowardin, L.M., Carter, V., Golet, F.C., Laroe, E.T., 1985. Classification of wetlands and deepwaters habitats of the United States, U.S. Department of the Interior, Fish and Wildlife Service, Office of Biological Services, Washington D.C., 79 pp.

Cruces, A., 2001. Estudo a micro e meso-escala temporal de sistemas lagunares do SW Alentejano (Portugal): As lagunas de Melides e Santo André. Dissertação apresentada

à Universidade de Lisboa para obtenção do grau de Mestre em Geologia Económica e Aplicada, na especialidade de Geologia Aplicada. Lisboa, 218 pp.

Custodio, E. e LLamas, M. R., 1976. Hidrología Subterránea Tomo I. Ediciones ómega, S.A., Barcelona, 1158 pp.

Deer, W.A., Howie, R.A., Zussman, J., 2008. Minerais Constituintes das Rochas – Uma introdução. Fundação Calouste Gulbenkian. 727 pp.

Decreto – Lei nº. 127/2013 de 30 de Agosto. Regime de emissões Industriais, Diário da República, 1ª série – Nº.167.

Decreto – Lei nº. 236/98 de 1 de Agosto, Anexo XXI – Qualidade mínima para as águas superficiais. Diário da República, Iª série - A, Nº. 176.

Feio, M., 1984. Geomorfologia, Capítulo 1, Notícia explicativa da folha nº 7 - Oliveira, J. T. (coord), Carta Geológica de Portugal, escala: 1/200 000. Serviços Geológicos de Portugal. Lisboa, 77 pp.

Ferreira, T. M., 2006. Evolução paleoambiental da Lagoa da Sancha (Litoral SW Português) com base no estudo sedimentológico e de diatomáceas (Bacillariophyceae). Dissertação apresentada à faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa para a obtenção do Grau de Mestre em Geologia Económica e Aplicada. Lisboa, 142 pp.

Flemming, B. W., 2000. A revised textural classification of gravel-free muddy sediments on the basis of ternary diagrams. Continental shelf research, 20, pp. 1125-1137.

Freitas, M. C. P., 1995. A Laguna de Albufeira (Península de Setúbal), sedimentologia, morfologia e morfodinâmica. Dissertação apresentada à Universidade de Lisboa para a obtenção do grau de Doutor Mestre em Geologia, na especialidade de Geologia do Ambiente. Lisboa, 337 pp.

Freitas, M.C. e Ferreira, T., 2004. Lagoa de Albufeira. Capítulo I – Geologia. Instituto da conservação da natureza, 104 pp.

Freitas, M.C., 2005. Geologia e Ambiente – Recursos Geológicos. Universidade Aberta. 223 pp.

Friedman, G.M. e Sanders, J. E., 1978. Principles of Sedimentology. Wiley: New York, 792 pp.

Folk, R. L. e Ward, W. C., 1957. Brazos River Bar: A Study in the Significance of Grain-Size Parameters. Journal of Sedimentary Research, 27 (1), 3-26.

Galopim de Carvalho, A. M., 2011. Dicionário de Geologia. Âncora editora, 486 pp.

Instituto Geográfico do exército. IGeoE., 2007. Carta militar de Portugal nº 516 (santiago do Cacém), escala: 1:25000.

Instituto Geográfico do exército. IGeoE., 2007. Carta militar de Portugal nº 515 A (Sines), escala: 1:25000.

Instituto de Meteorologia., 2005. Dados meteorológicos para as estações Sines (542) e Sines/Monte dos Chãos (541).

Inverno, C. M. C., 1993a. Estratigrafia (substrato Hercínico), capítulo IV. Notícia explicativa da folha nº 42-C – Santiago do Cacém, Carta Geológica de Portugal, escala: 1/50 000. Serviços Geológicos de Portugal. Lisboa, 75 pp.

Inverno, C. M. C., 1993b. Geomorfologia, capítulo III, Notícia explicativa da folha nº 42-C – Santiago do Cacém, Carta Geológica de Portugal, escala: 1/50 000. Serviços Geológicos de Portugal. Lisboa, 75 pp.

Inverno, C. M. C., 1993c. Tectónica, capítulo VI, Notícia explicativa da folha nº 42-C – Santiago do Cacém, Carta Geológica de Portugal, escala: 1/50 000. Serviços Geológicos de Portugal. Lisboa, 75 pp.

Kristensen, E., 1990. Characterization of biogenic organic matter by stepwise thermogravimetry (STG). Biogeochemistry, 9, 135-159.

Kristensen, E., 1994. Decomposition of macroalgae, vascular plants and sediment detritus in seawater: use of stepwise thermogravimetry. Biogeochemistry 26, 1-24.

Langmuir, D. 1997. Aqueous environmental geochemistry. Prentice-Hall, 600 pp.

Manuppella, G., 1993. Estratigrafia (Mesozóico), capítulo IV, Notícia explicativa da folha nº 42-C – Santiago do Cacém, Carta Geológica de Portugal, escala: 1/50 000. Serviços Geológicos de Portugal. Lisboa, 75 pp.

Manuppella, G e Ramalho, M., 1984. Mesozóico, estratigrafia (Sector de Santiago do Cacém), capítulo 3. Notícia explicativa da folha nº 7 - Oliveira, J. T. (coordenação), Carta Geológica de Portugal, escala: 1/200 000. Serviços Geológicos de Portugal. Lisboa, 77 pp.

Mendes, B. e Oliveira, J. F., 2004. Qualidade da água para consumo humano. Lidel, 626 pp.

Michalowicz, J., Duda, W., 2007. Phenols – Sources and Toxicity. Polish Journal of Environmental Studies. Volume 16, nº3, 347-362.

Mineral Poder Diffraction filedatabase (1993). International Center for Diffraction Data. USA

Moreira, S., Freitas, M. C., Araújo, M. F., Andrade, C., Munhá, J., Fatela, F., e Cruces, A., 2009. Contamination of intertidal sediments – the case of Sado estuary (Portugal). Journal of Coastal Research, Si 56, 1380-1384.

Ontario Ministry of the Environment (2011). Rationale for the Development of Soil and Ground Water Standards for use at Contaminated Sites in Ontario. Standards Development Branch. Ontario Ministry of the Environment. 404 pp.

Pettijohn, E. J., 1975. Sedimentary rocks. Harper e Row Publishers. Third edition. 628 pp.

Pimentel, N. e Azevedo, T. M., 1989. Evolução Plio-Quaternária da Serra de Grândola. Gaia, nº 1, Museu Nacional de História Natural. Lisboa, 17-19.

Portaria nº1450/2007 de 12 de Novembro, Anexo III - Classificação de materiais de acordo com o grau de contaminação: metais (mg/kg). Diário da República, 1ª série, Nº. 127.

Ramalho, M., 1993. Oxfordiano-Kimeridgiano (Mesozóico), capítulo IV. Notícia explicativa da folha nº 42-C – Santiago do Cacém, Carta Geológica de Portugal, escala: 1/50 000. Serviços Geológicos de Portugal. Lisboa, 75 pp.

Ramos, R., 2013. Contribuição dos métodos geofísicos para o modelo evolutivo da região de Santo André desde último máximo glaciário. Dissertação apresentada à Universidade de Lisboa para a obtenção do grau de doutor em Geologia na especialidade de Geologia Económica e do Ambiente, 336 pp.

Ribeiro, M. L., 1993. Maciço Eruptivo de Sines, Capítulo V. Notícia explicativa da folha nº 42-C – Santiago do Cacém, Carta Geológica de Portugal, escala: 1/50 000. Serviços Geológicos de Portugal. Lisboa, 75 pp.

Silva, F., Ferreira, J., Soares, A., Horta, A., Bingre, P., Patrão, J., Costa, M., Inácio, I., Ferreira, M., Mateus, A., Abreu, S., 2009. Revisão do Plano Director Municipal de Sines. Relatório do PDM – Caracterização e Diagnóstico, Volume I. Instituto Superior Técnico, 84 pp.

Salomons, W. e Förstner, U., 1984. Metals in the Hydrocycle. Springer-Verlag, Berlim Heidelberg, 349 pp.

Wetzel, R. G., 1993. Limnologia (tradução de Maria José Boavida). Fundação Calouste Gulbenkian, 919 pp.

Zbyszewski, G. e Pais, J., 1993. Estratigrafia (Cenozóico), capítulo IV, Notícia explicativa da folha nº 42-C – Santiago do Cacém, Carta Geológica de Portugal, escala: 1/50 000. Serviços Geológicos de Portugal. Lisboa, 75 pp.

REFERÊNCIAS ELECTRÓNICAS

CLC, 2006 - [Página Web] «(https://www.dgterritorio.pt/cartografia_e_geodesia/cartografia/cartografia_tematica/cartas_de_ocupacao_do_solo/corine_land_cover/)» acedido em Maio de 2014.

IMPA, 2014 - [Página web] «(<https://www.ipma.pt/pt/oclima/normais.clima/>)» acedido em Abril de 2014.

FAO, 2014 - [Página web] «(<http://www.fao.org/docrep/w7295e/w7295e0a.htm>)» acedido em Dezembro de 2014.

UNEP, 2015 - [Página web] «(<http://www.chem.unep.ch/irptc/sids/OECDIDS/sidspub.html>)» acedida em Fevereiro de 2015.

CETESB, 2015 - [Página web] «(<http://www.cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/manual-de-gerenciamento-de-areas-contaminadas/7-manual-de-gerenciamento-das--acs>)» acedido em Fevereiro 2015.

ANEXOS

ANEXO A

Tabela A. 1 – Valores médios de Temperatura Mínima (°C) para a Estação Meteorológica de Sines/Monte Chãos (541).

Tabela A. 2 – Valores médios de Temperatura Máxima (°C) para a Estação Meteorológica de Sines/Monte Chãos (541).

Tabela A. 3 – Valores de Precipitação Total (mm) para a Estação Meteorológica de Sines/Monte Chãos.

Tabela A. 4 – Valores médios de Temperatura Mínima (°C) para a Estação Meteorológica de Sines (542).

Tabela A. 5 – Valores médios de Temperatura Máxima (°C) para a Estação Meteorológica de Sines (542).

Tabela A. 6 – Valores de Precipitação Total (mm) para a Estação Meteorológica de Sines (542).

Tabela A. 7 – Dados referentes ao vento para a Estação Meteorológica de Sines (542) para o período de 1972 a 1984.

ANEXO B

Tabela B. 1 – Coordenadas DGPS (ETRS89) dos três perfis realizados na praia adjacente à Ribeira de Moinhos.

Tabela B. 2 – Coordenadas DGPS (ETRS89) do plano de água em 16/10/2014.

Tabela B. 3 – Média entre os pares de duplicados e % de erro para a M.O lábil. Os valores sombreados correspondem a erros >20%, que foram excluídos.

Tabela B. 4 - Média entre os pares de duplicados e % de erro para a M.O Refractária. Os valores sombreados correspondem a com erros >20%, que foram excluídos.

Figura B. 1 Localização e imagens dos locais de recolha dos efluentes pluviais. P1 – Efluente da Refinaria de Sines (GALP), seco; P2 – Efluente da Refinaria de Sines (GALP); P3 – Efluente da Refinaria de Sines (GALP), seco.

Figura B. 2 – (Continuação) Localização e imagens dos locais de recolha dos efluentes pluviais (continuação). P5 – Efluentes da Carbogal e da Eurosines.

Figura B. 3 – (Continuação) Localização e imagens dos locais de recolha dos efluentes pluviais (continuação). P6 – Efluentes da petroquímica (Repsol); P7 – Efluentes da petroquímica (Repsol); P8 – Mistura de águas da Refinaria de Sines (GALP) com um afluente à Ribeira de Moinhos – Ribeira das Camarinheiras.

ANEXO C

Tabela C. 1 – Resultados das análises sedimentológicas das amostras recolhidas.

Figura C. 1 – Resultados da difractometria de Raio X da amostra RM19.

Figura C. 2 – Difractograma de Rx da amostra RM19.

Figura C. 3 - Resultados da difractometria de Raio X da amostra RM21.

Figura C. 4 – Difractograma de Rx da amostra RM21.

Figura C. 5 - Resultados da difractometria de Raio X da amostra RM23.

Figura C. 6 – Difractograma de Rx da amostra RM23.

Tabela C. 2 – Resultados obtidos para os vários elementos analisados pelo laboratório *Actlabs*.

Tabela C. 3 – Tabela com as correlações de *Spearman* retiradas do *software Statistica* com um intervalo de confiança de 95%. A verde estão as correlações positivas e a vermelhos estão as correlações negativas.

Tabela C. 4 – Tabela com a composição elementar de vários materiais de vários padrões internacionais (Salomons e Förstner, 1984).

Tabela C. 5 – Resultados das análises efectuadas à amostra RM5 – *Alcontrol*.

Tabela C. 6 – Parametros fisico-quimicos medidos *in situ* em todas as campanhas de campo.

Tabela C. 7 – Resultados das análises efectuadas ao efluente P8 – *Alcontrol*.